

**Katedra:** Textilních materiálů KTM

**Studijní program:** B3107 – Textil

**Kombinace:** Textilní materiály a zkušebnictví

## Úprava fatiguetesteru pro sledování cyklického zatěžování fotochromních látek

## A treatment of fatiguester for following of the cyclic loading of photochromical substances

**Bakalářská práce:** 09–FT–KTM– 540

**Autor:**

Miloš Vavrik

**Podpis:**

**Adresa:**

Kosořice 5

294 41, Dobrovice

**Vedoucí práce:** Ing. Martina Viková

**Konzultant:** Doc.Ing. Michal Vik Ph.D.

**Počet:**

stran	slov	grafů	obrázků	tabulek	pramenů	příloh
52	7614	21	57	2	22	0

V Liberci dne: 30.05.2009

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

Fakulta textilní

Katedra textilních materiálů

Školní rok: 2008/09

**ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

pro

Miloše Vavříka

studijní program :

3106 T 002 Textilní inženýrství

obor:

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách určuje toto zadání diplomové práce:

Název tématu:

**Úprava fatiguetesteru pro sledování cyklického  
zatěžování fotochromných látek**

**Zásady pro vypracování**

1. Na základě dostupné literatury zpracujte rešerši dosavadních poznatků v oblasti fotochromných systémů, jejich vlastností a možností měření kinetických vlastností fotochromných systémů
2. Proved'te úpravu fatiguetesteru tak, aby bylo možno provádět cyklické zatěžování s automatickým zavřením a otevřením stínící klapky excitačního paprsku Xe zdroje.
3. Vytvořte programové ovládání automatického otvírání a zavírání stínící klapky



4. Proved'te sérii cyklického zatěžování s upraveným systémem a ověřte reprodukovatelnost cyklického zatěžování pro fotochromní textile u takto upraveného fatiguetesteru.
5. Navrhněte další postup možného řešení problému

Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy: cca 30 stran

Seznam odborné literatury:

1. Baumfield, P. : Chromic phenomena, RSC Cambridge 2001
2. Tao,X.: Smart fibres, fabrics, and clothing, Woodhead publishing Ltd, Cambridge
3. Viková,M.: Kolorimetrie funkčních barviv, monografie v tisku, 2009
4. Viková,M.: UV sensible sensors based on textile fibres, International Lighting and Colour Conference, CapeTown, 2-5.Nov. 2003

Vedoucí diplomové práce: Ing. Martina Viková

Konzultant: Doc.Ing. Michal Vik,PhD.

Zadání diplomové práce: 1. 10. 2008

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5. 2009

L.S.

Prof. Ing. Jiří Militký, CSc.

Vedoucí katedry

Prof. Ing. Aleš Linka, CSc.

Děkan

V Liberci dne 1.10. 2008

## **Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

V Liberci dne: 30.05.2009

**Podpis:**

.....

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat všem, kteří mi s psáním mé bakalářské práce pomáhali. Velice děkuji vedoucímu bakalářské práce paní Ing. Martině Víkové a panu Doc. Ing. Michalovi Víkovi Ph.D. za výbornou spolupráci, pozornost a za poskytnutí cenných informací, bez kterých bych nebyl schopen tuto práci sepsat.

Dále děkuji panu Doc. Ivanu Doležalovi z Institutu MTI, za poskytnutí důležitých informací a materiálů.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá úpravou fatiguetesteru na přístroji Fotochrom 2.

Teoretickou částí práce je rešerše o dosavadních poznatcích v oblasti fotochromních systémech, rešerše popisuje funkční barviva, aplikace funkčních barev a způsoby měření jejich vlastností.

Praktická část bakalářské práce se zabývá popisem problému úpravy fatiguetesteru, dále je uveden návrh na řešení problému a popis jeho řešení. Následně jsou uvedeny a popsány nové funkce a aplikace na měřicím přístroji. Dále jsou zde uvedeny kontrolní výsledky nových funkcí a aplikací a výsledky kontrolního měření. Je zde uveden i návrh na další postup zlepšení úpravy fatiguetesteru.

## **Annotation**

This dissertation is concerned with a treatment of fatiguetester at an apparatus Fotochrom 2.

A theoretical part of the dissertation is the exploration of facts about present pieces of knowledge in the photochromical system's field. The exploration of facts describes the functional colouring-matter, application of the functional colouring-matter and a way of measuring of their characters.

The practical part of the dissertation is concerned with problem's describing of form of fatiguetester, further there is stated a proposal for solving a problem and describing of his solution. Afterwards there are stated follow-up outcomes of new functions and applications and outcomes of controlling measuring. There is stated a proposal for further method of upgrading of fatiguetester's form.

## **Klíčová slova**

fatiguetester, chromismus, fotochromismus, UV záření, kalibrace, počítačový program

## **Seznam použitých zkratek**

<b>Symbol, zkratka</b>	<b>Jednotky</b>	<b>Popis</b>
$l$	$[cm]$	tloušťka vzorku resp. přesněji délka dráhy paprsku ve vzorku
$\lambda$	$[m]$	vlnová délka
$T$	$[^{\circ}C]$	teplota
$t$	$[s]$	čas
$E$	$[\mu W.cm^{-2}]$	intenzita osvitu
$I$	$[cd]$	svítivost
$F$	$[N]$	síla
$f$	$[Hz]$	frekvence
$\Delta$		Průměrná hodnota
$I$		změna intenzity barvy
$A_{\lambda}$		absorbance změřená při vlnové délce $\lambda$
$T_r$		transmittance
$I_0$		intenzita dopadajícího světla
$I$		intenzita prošlého světla

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>9</b>
----------	------------------	----------

## Teoretická část

<b>2</b>	<b>Literární průzkum.....</b>	<b>10</b>
2.1	Úvod do teorie .....	10
2.2	Definice chromismu .....	10
2.3	Fotochromismus - definice.....	11
2.4	Základní chemické třídy sloučenin pro fotochromní aplikace .....	12
2.4.1	<i>Spiroindolinobenzopyrany</i> .....	13
2.4.2	<i>Spiro-naftooxaziny</i> .....	13
2.4.3	<i>Benzo a Naftopyrany (chromeny)</i> .....	14
2.4.4	<i>Fulgidy</i> .....	14
2.4.5	<i>Diaryleteny</i> .....	14
2.5	Spektrofotometrie.....	14
2.5.1	<i>Absorbance</i> .....	14
2.5.2	<i>Transmitance</i> .....	15
2.5.3	<i>Optická hustota</i> .....	15
2.5.4	<i>Měřicí přístroje</i> .....	15
2.6	Kolorimetrická měření fotochromních materiálů .....	18
2.6.1	<i>Příklady fotochromních měření</i> .....	21
<b>3</b>	<b>Popis přístroje Fotochrom 2 a popis jeho součástí .....</b>	<b>25</b>
3.1	Části přístroje Fotochrom 2.....	26
3.2	Schéma přístroje Fotochrom 2.....	27
3.3	Popis částí přístroje .....	27
3.4	Řídící počítač přístroje (PC) .....	33
<b>4</b>	<b>Popis problému .....</b>	<b>34</b>
4.1	Rozbor problému.....	34

## Experimentální část

<b>5</b>	<b>Návrh na řešení problému .....</b>	<b>35</b>
5.1	Záklopka – technické parametry .....	36
5.2	Propojovací materiál (kabeláž).....	36
5.3	Výroba kabeláže .....	37
<b>6</b>	<b>Řešení problému - popis nových funkcí a popis aplikací .....</b>	<b>38</b>

6.1	Bryant-terminal .....	38
6.1.1	<i>Popis hlavní masky bryant-terminalu (viz obr.27).....</i>	<i>39</i>
6.2	AvaSoft 6.2 – výstup z měření do grafu .....	39
6.2.1	<i>Popis hlavní masky AvaSoft 6.2.....</i>	<i>41</i>
<b>7</b>	<b>Měření – ověření funkčnosti nových prvků.....</b>	<b>43</b>
7.1	Průběh kontrolního měření.....	43
7.1.1	<i>Příprava vzorků .....</i>	<i>43</i>
7.1.2	<i>Kalibrace přístroje .....</i>	<i>45</i>
7.1.3	<i>Založení nového měření.....</i>	<i>47</i>
7.1.4	<i>Průběh Měření.....</i>	<i>48</i>
7.1.5	<i>Výstup z měření.....</i>	<i>49</i>
7.1.6	<i>Výsledek kontrolního měření.....</i>	<i>51</i>
<b>8</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>56</b>
<b>9</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>57</b>

## 1 Úvod

V současné době se setkáváme s názvy jako Smart materiály, Inteligentní materiály apod. Zjednodušeně lze říci, že to jsou materiály, které reagují na určitý specifický podnět změnou vybraných vlastností a jsou schopny pasivně nebo aktivně reagovat na tento vnější stimul dle intenzity vnějšího podnětu. Do této skupiny materiálů můžeme zařadit i takzvaná funkční, někdy též nazývaná chromní barviva, která reagují na vnější podnět změnou barvy, obvykle odstínu a není zapotřebí pro měření intenzity změny zařazovat složitá elektronická zařízení, tak náročná svojí pořizovací cenou [1].

Hledáme tedy další metody jak měřit vlastnosti těchto materiálů.

K dispozici máme experimentální přístroj **Fotochrom 2**, který měří fotochromní materiály pomocí reflexe světelného paprsku.

Účelem této práce je zjednodušit a usnadnit měření uživatelům na měřícím přístroji **Fotochrom 2**, tedy úpravou fatiguetesteru tak aby bylo možno vzorky cyklicky zatěžovat.

### Strategie postupu práce:

- ✓ Literární průzkum (řešení dosavadních poznatků v oblasti fotochromních systémů)
- ✓ Popis přístroje, jeho částí a pomůcek
- ✓ Definovat problém (popis, rozbor, vyhodnocení)
- ✓ Návrh na řešení problému
- ✓ Řešení problému
- ✓ Kontrolní měření na Fotochromu 2 (ověření funkčnosti nové aplikace)
- ✓ Závěr



## **Teoretická část**

### **2 Literární průzkum**

#### **2.1 Úvod do teorie**

Díky chromním barvivům, můžeme indikovat, nebo měřit změnu intenzity okolních podmínek a proto také známe tato barviva pod označením barevné indikátory. Jak již bylo řečeno, vnějším podnětem může být světlo, teplo, iontová síla prostředí, mechanické působení atd.

Dále se zkoumá využití těchto chemických struktur v denním životě, jejich aplikace a především také možnosti kolorimetrických měření a kinetika barevné reakce těchto molekulárních struktur [1].

#### **2.2 Definice chromismu**

Změnu barevného odstínu z bílé na černou, bezbarvé na barevnou formu nebo jednoho barevného odstínu na druhý můžeme zaregistrovat lidským okem, jednoduchým kolorimetrem, spektrofotometrem nebo CCD snímačem. Změna barvy zajišťuje důležitý vizuální vjem, který může být použit ke zprostředkování užitečné informace pro pozorovatele, např. změny stavu materiálu jako je vlhkost, teplota, rozpouštění určité látky atd.

Jevy doprovázené barevnou změnu jsou klasifikovány na základě podnětu, který tuto změnu vyvolává. Podle výše uvedené klasifikace je fotochromismus jev, kdy dochází ke změně odstínu pod vlivem působení světla a to obvykle z nebarevné na barevnou formu. Elektrochromismus je jev, kdy barevná změna je vyvolána změnou elektrického proudu nebo potenciálu v důsledku oxidace nebo redukce. Termochromismus je charakterizovaný změnou odstínu v důsledku změny okolní teploty a teploty substrátu, atd. Seznam těchto chromních jevů je blíže popsán v tabulce č.1:

**Tab.č.1: Typy barevných změn - chromismů a jejich aplikace**

Typ chromismu	Podnět	Oblast aplikace
Fotochromismus	Světlo, UV spektrum	Oční čočky, bezpečnostní tisky, kosmetika, vypínače, senzory
Termochromismus	Teplota	Indikátory teploty, termometry,
Elektrochromismus	Elektrický proud, napětí	Okna, zrcadla, displeje
Solvatochromismus	Polarita rozpouštědla	Analýza, senzory, monitoring polymeru a polymerizace
Halochromismus	Změna pH	Jednoduché indikátory pH,
Tribochromismus	Tření, stlačení	Indikátory kluzných vlastností třecích ploch, analyzátory
Piezochromismus	Změna mechanického tlaku	Oblast komerčního uplatnění se zatím hledá

[1]

Přístroj **Fotochrom 2** je konstruován na měření v oblastech fotochromismu a termochromismu.

### 2.3 Fotochromismus - definice

Fotochromismus je proces, ve kterém chemická sloučenina prochází reverzibilní změnou mezi dvěma stavy, které mají odlišná absorpční spektra, to znamená různé barevné odstíny. Změna jednoho stavu v druhý nastane obvykle vlivem UV záření, alternativně VIS nebo NIR .

Obvykle je změna odstínu vyvolána posunem vlnové délky absorpčního nebo emisního maxima. V mnoha systémech, např. u spiropyranů, spirooxazinů a benzo- a nafto-pyranů, je zpětná reakce řízená hlavně tepelně. V ostatních fotochemicky

indukovaných stavech je barevná změna tepelně stabilní a zpětná reakce musí být řízena fotochemicky, např. u fulgidů, diarylethenů. Působení tepla při návratu k původnímu barevnému odstínu může být považováno za příklad termochromismu, ale v této práci je termín termochromismus používán pro systémy, kde má teplota hlavní vliv na barevnou změnu. Pro základní popis fotochromního jevu byly vybrány jen základní třídy fotochromních sloučenin. Jsou popsány jejich spektrální vlastnosti a možné aplikace (Crano a Guglielmenti ) [2].

### **Reverzibilní fotochromismus**

Tedy (vratný) fotochromismus je vlastnost materiálu měnit barvu po vystavení slunečnímu záření (UV). Tento efekt se může opakovat donekonečna, ale po vystavení teple může být reverzibilní fotochromismus zničen.

### **Ireverzibilní fotochromismus**

Tedy (nevratný) fotochromismus je jev, při kterém nastává trvalá barevná změna materiálu. Ta může nastat z průhledna do barevna a naopak nebo mezi barvami. Záleží na druhu použitých látek.

### **Využití:**

- měření stupňů při UV formování polymerů
- ochrana před popáleninami sluncem
- ochranná zařízení pro dokumenty a bankovky, tedy k odrazení padělatelů

## **2.4 Základní chemické třídy sloučenin pro fotochromní aplikace**

Základní požadavky na ideální organické fotochromní sloučeniny jsou:

1. Vznik odstínu. Materiál musí barevný odstín vyvíjet rychle pod vlivem dopadajícího záření.
2. Řízení zpětné reakce k bezbarvé formě nebo původnímu odstínu pigmentu. Rychlost změny k bezbarvé formě nebo jinému odstínu musí být regulovatelná.
3. Široký rozsah odstínů.

4. Dlouhá životnost. Barevná odezva by měla být konstantní v řadě barevných cyklů.
5. Bezbarvá neosvícená forma. Bezbarvý stav musí mít pokud možno co nejmenší barevné zabarvení. Preferovaná je bezbarvá forma, aby změna na vzniklý odstín byla co největší [1].

Dle těchto kritérií známe v současnosti 5 základních tříd organických fotochromních sloučenin: spiropyran, resp. spiroindolinobenzopyran, spironaftooxazin, naftopyran, fulgidy a diaryleteny. Stručný popis sloučenin viz níže.

#### 2.4.1 Spiroindolinobenzopyrany

Spirobenzopyrany se obvykle skládají z pyranového kruhu, který je spojený přes společnou spiro skupinu s dalším heterocyklickým kruhem.

Na bázi spiropyranového kruhu je založena řada odvozených sloučenin. Pyranový kruh je obvykle substituován benzo nebo naftopyrany, heterocyklická část se skládá z velkého množství cyklických systémů, které zahrnují indoly, benzthiazoly, benzoxazoly, chinoliny, acridiny, fenanthridiny, benzopyrany, naftopyrany atd. [1].

##### 2.4.1.1 Spektrální vlastnosti spiroindolinobenzopyranů a analogických derivátů

V důsledku otevření řetězce u spirobenzopyranů dochází k intenzivní absorpci ve viditelné oblasti spectra. Protože forma otevřeného řetězce je tepelně nestabilní je nutné pro měření použít rychle měřící spektrofotometr, aby byla do měření absorpce barevné formy vnesena co nejmenší chyba.

#### 2.4.2 Spironaftooxaziny

Spironaftooxaziny jsou odolné proti fotodegradaci. Tato odolnost je podstatnou vlastností těchto fotochromních materiálů, které jsou konstruované pro aplikace oblasti ochranných materiálů proti UV záření.

#### 2.4.3 Benzo a Naftopyrany (chromeny)

Fotochromní sloučeniny založené na 2H-chromenovém kruhu. Některé sloučeniny velmi dobře mění intenzitu zabarvení, ale naopak velmi pomalu procentuálně se vrací zpět k bezbarvé formě.

#### 2.4.4 Fulgidy

Fotochromismus fulgidů byl poprvé objeven Stobbem kdy, fulgidy syntetizoval kondenzací z arylaldehydu nebo ketonu se substituovaným metyl-jantaranem [3].

#### 2.4.5 Diaryleteny

Diaryleteny jsou obecně chápány jako poslední významná třída fotochromních sloučenin. Pokud je tento typ fotochromních látek exponován monochromatickým světlem o vybraných vlnových délkách dochází k reverzibilní přeměně z bezbarvého stavu do barevného stavu, kdy dochází k uzavření kruhu chemického vzorce. Diaryleteny vykazují odolnost vůči vyčerpání fotochromní reakce a zároveň nízkou citlivost k teplotním změnám [4,5].

### 2.5 Spektrofotometrie

Stanovení vlastností vzorku, např. koncentrace určité látky, na základě pohlcování pohlcování světla určité vlnové délky se označuje jako fotometrie. Pokud se neměří jen při jedné vlnové délce, ale hodnotí se určitý úsek spektra, mluvíme o spektrofotometrii.

Míra pohlcování světla vzorkem se popisuje veličinami transmitance, absorbance či optická hustota. Pro spektrofotometrická stanovení se používají fotometry a spektrofotometry.

#### 2.5.1 Absorbance

Je veličina používaná ve fotometrii a spektrofotometrii. Udává, jak mnoho světla bylo pohlceno měřeným vzorkem. V literatuře se vyskytuje i termín extinkce E. Absorbance je bezrozměrná veličina.

### 2.5.2 Transmittance

Je množství světla určité vlnové délky, které prošlo vzorkem, popisuje veličina transmittance (lat. transmitto převádím, propouštím). Značí se písmenem  $T$ .

### 2.5.3 Optická hustota

Je absorbance daného optického elementu při dané vlnové délce  $\lambda$  na jednotku vzdálenosti:

$$OD_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{l} = -\frac{1}{l} \log_{10} T = \frac{1}{l} \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

kde:

$l$  = je tloušťka vzorku resp. přesněji délka dráhy paprsku ve vzorku měřená v centimetrech

$A_{\lambda}$  = je absorbance změřená při vlnové délce  $\lambda$

$T$  = transmittance

$I_0$  = intenzita dopadajícího světla

$I$  = intenzita prošlého světla

Měření optické hustoty se často používá v mikrobiologii jako jednoduché metody k určení koncentrace počtu buněk v suspensi. [19]

### 2.5.4 Měřicí přístroje

Pro měření veličin jako absorbance a transmittance, se používají fotometry a spektrofotometry.

**Fotometry:** zařízení, která měří při jedné nebo jen několika přesně definovaných vlnových délkách monochromatického světla.

**Spektrofotometry:** technicky složitější a dokonalejší přístroje, které umožňují vlnovou délku monochromatického světla libovolně nastavit, nebo měřit část absorpčního spektra v určitém úseku vlnových délek. Popis součástí a jejich funkcí je popsán níže. [19]

## **Uspořádání spektrofotometru**

Principiálně se spektrofotometr skládá ze čtyř částí:

1. zdroj světla
2. monochromátor
3. proctor pro vkládání vzorku, ve kterém je umístěn vzorek
4. detektor

### **1. Zdroj světla**

Jako zdroj světla slouží vhodná žárovka nebo výbojka. Žárovky a halogenové žárovky poskytují záření o spojitém spektru ve viditelné a infračervené oblasti, nelze je však použít pro měření v UV oblasti. Jako zdroje ultrafialového záření se používají nejčastěji vodíkové nebo deuteriové výbojky. Zdrojem UV i viditelného světla může být také např. xenonová výbojka, široký rozsah vlnových délek je však vyvážen některými nevýhodami: její světlo je složením spojitého a čárového spektra, takže jsou velké rozdíly mezi intenzitami při různých vlnových délkách, výbojka je velmi drahá a intenzita jejího světla není příliš stabilní.

### **2. Monochomátor**

Obvykle dnes jako monochromátor slouží optická mřížka, jejímž nakláněním lze plynule měnit vlnovou délku (např. tzv. Czerného-Turnerův monochromátor). Rozsah vlnových délek, které z monochromátoru vycházejí, určuje štěrbina, buď pevně nastavená, nebo rovněž nastavitelná. Čím je štěrbina širší, tím větší je intenzita vycházejícího světla, ovšem za cenu menší specifičnosti měření. Naopak užší štěrbina zajistí přesnější dodržení požadované vlnové délky, ovšem za cenu menší intenzity světla a zhoršení odstupu signálu od šumu.

### **3. Vzorek**

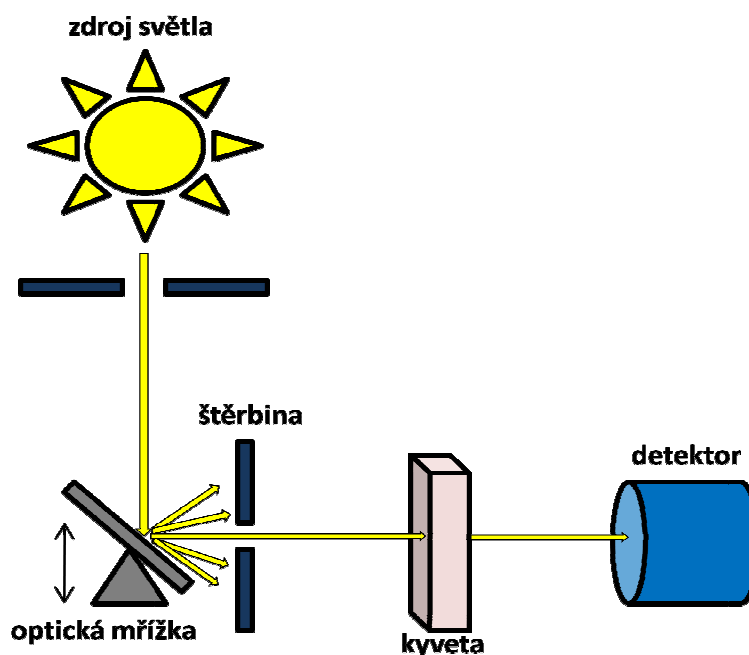
Monochromatické světlo prochází vzorkem. Většinou se pracuje s roztoky, které se plní do standardních kyvet s optickou dráhou 1 cm. Kyvety se v přístroji umísťují do kyvetátoru, který zajišťuje jejich přesnou polohu, může být temperován a někdy obsahuje i magnetickou míchačku, pomocí níž lze po vložení míchadélka do kyvety promíchávat její obsah během měření. Často bývá možné do kyvetátoru založit najednou několik kyvet, které se pak automaticky vsunují do optické dráhy. Vzhledem k tomu že bakalářská práce se zabývá měřením spektrálně remisních charakteristik je konstrukci spektrofotometru vhodného pro toto měření věnována kapitola 3 v experimentální části.

#### 4. Detektor

Světlo vycházející ze vzorku konečně dopadá na detektor, zpravidla fotodiodu nebo jiný fotoelektrický prvek. Intenzita se vyhodnotí pomocí systému převodníků, srovná se s intenzitou světla procházejícího slepým vzorkem, a tím se získá absorbance. Přesnost měření ovlivňuje *integrační čas* – doba, po kterou se absorbance měří. Čím je delší, tím přesnější bude výsledek měření, pokud ovšem není absorbující látka fotocitlivá (tj. pokud nedojde při delším osvitu k vyblednutí vzorku). Nevýhodou dlouhého integračního času je samozřejmě také prodlužování doby měření, což je podstatné zejména při zpracování velkého množství vzorků, při měření při velkém počtu vlnových délek (tj. při měření spekter), nebo při zpracování vzorků, které se v čase mění (kinetická měření).

Kromě tzv. jednopaprskových fotometrů, v nichž se nejprve měří slepý vzorek a pak se do stejné optické dráhy vkládá měřený vzorek, se používají i tzv. *dvoupaprskové fotometry*, které jsou vybaveny dvěma detektory a umožňují měřit slepý i měřený vzorek současně ve dvou optických drahách. [19]

#### Schéma uspořádání spektrofotometru (obr.1a)

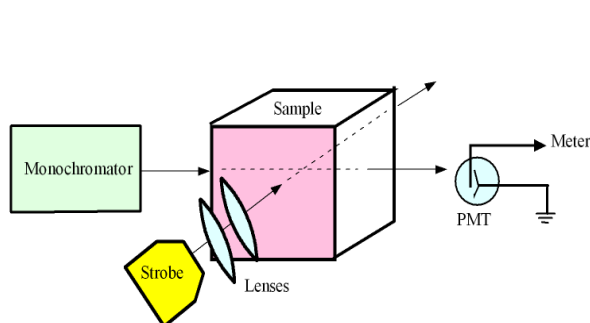


Obr.1a: Schéma uspořádání spektrofotometru pro měření transmise

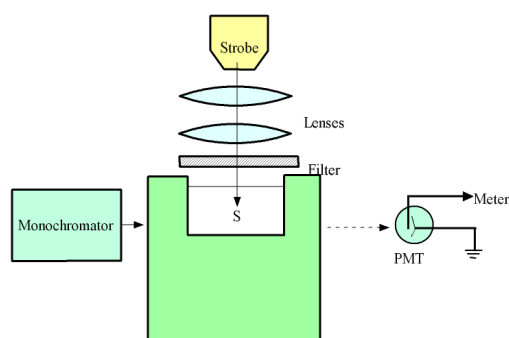


## 2.6 Kolorimetrická měření fotochromních materiálů

Tato měření jsou obvykle rozdělována podle toho o jaký typ měření se jedná, zejména pak podle použitého typu měřícího zařízení nebo měřeného objektu a podle interakce objektu se světelným paprskem. Obvykle jsou tato měření prováděna v kyvetách, která nám umožňují jak laterální osvit, tak i axiální osvit fotochromního vzorku. Oba tyto případy jsou znázorněny na obr.č.1b - pro laterální osvit a na obr.č.1c - pro axiální osvit.



Obr.1b: Laterální osvit



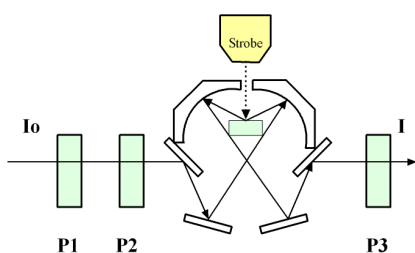
Obr.1c: Axiální osvit

Na obr.1 schématického znázornění laterálního a axiálního osvitu můžeme vidět, že fotonásobič (PMT) snímá intenzitu monochromatického paprsku, který prochází vzorkem (S). Paprsek ze světelného zdroje je usměrněn optickým systémem, který je tvořen čočkami (L) a zeslaben neutrálním filtrem (F) předtím, než dopadne na vzorek. Vzorek je držen hliníkovém bloku, kterým cirkuluje voda o dané teplotě. Vzorek je temperován a teplota je měřena termoelektrickým článkem, popsané panem Williamsem [6].

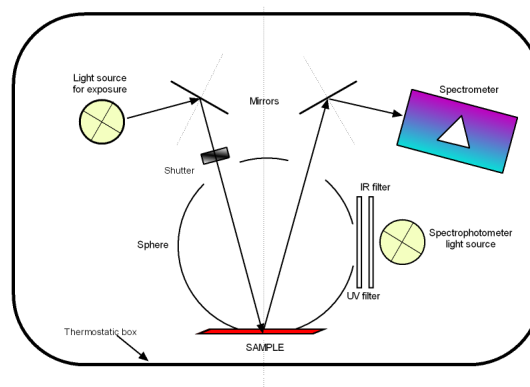
Pokud jsou splněny podmínky, že vzorek v kyvetě není turbidním médiem a podmínky transmise se řídí Lambert-Beerovým zákonem, jak jsme si popsali dříve, můžeme tuto metodu adaptovat na podmínky analytického spektrofotometru a limitující se nám stává pouze rychlost senzoru (obvykle fotonásobiče). Tento systém dovoluje studovat fotochromní systémy, jejichž poločas barevné změny je delší než 50ms. Pokud bychom

chtěli studovat systémy, jejichž rychlost je větší, je nutné užít jiný typ uspořádání měřícího systému a použít například pro osvit femtosekundový laser a metodu cyklického osvitu, kdy se sledují časové diskrepance fotochromních změn měřeného vzorku [7, 8]. Světelným zdrojem vhodným pro osvit fotochromního vzorku může být vedle laseru například xenonová či rtuťová výbojka, LED nebo jiný světelný zdroj, schopný vybudit fotochromní reakci za pomoci dostatečného podílu UV záření. Pro studium spektrální citlivosti pak můžeme použít systém, kde zařadíme monochromátor nebo příslušný pásmový filtr pro výběr příslušné části spektra.

Pokud tento systém budeme chtít použít pro měření fotochromních povrchů, základním problémem, se kterým se budeme potýkat, je řízený osvit vybraným světelným zářením (o dané vlnové délce, či šíři vlnového pásma). Jak vyplývá z popisu základních kolorimetrických systémů pro osvit a, nejsou uzpůsobeny pro přidání dalšího světelného zdroje, v našem případě pro excitaci fotochromní barevné změny. V případě, že budeme chtít využít analytický spektrofotometr, je možné přídavné zařízení podle Praying-Mantis [9, 10] tak, že jej upravíme pro fotochromní měření přidáním vstupu pro excitační světelný zdroj. Schéma chodu paprsku v kyvetovém prostoru takto uzpůsobeného analytického spektrofotometru je znázorněno na obr.č.2. Nevýhodou takového fotochromního systému je poměrně malá plocha měřeného vzorku a lze jej použít pouze homogenní systémy s hladkými povrchy.



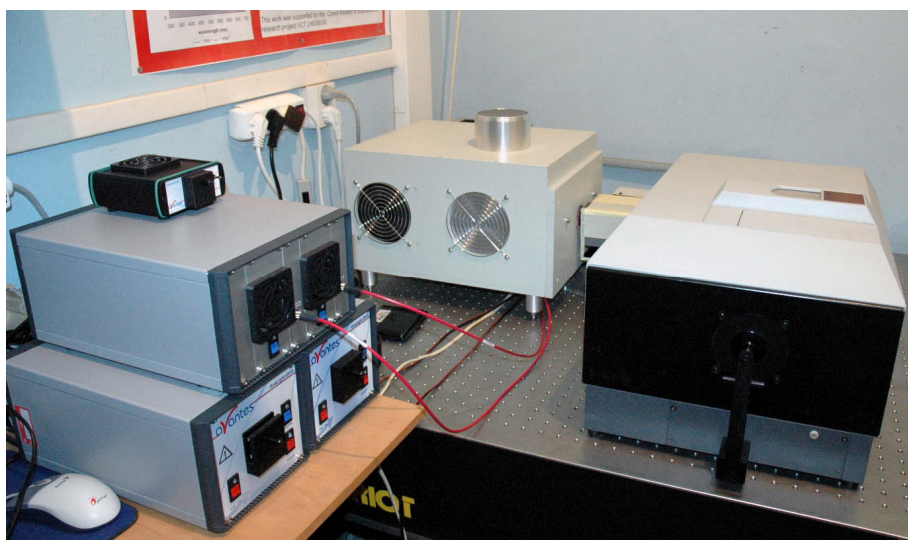
Obr.2: Modifikace Praying-Mantis optického přídavného zařízení pro měření fotochromních vlastností



Obr.3: Optické schéma LCAM FOTOCHROM1 měřícího systému

V případě, že chceme měřit texturované vzorky s nerovným povrchem, je nutné použít adaptace hemisférického osvitu v integrační kouli tak, že uzpůsobíme integrační

kouli pro další (excitační) osvit přidáním dalšího otvoru [11,12,13]. Takový to spektrofotometrický systém umožňuje studovat barevnou fotochromní kinetiku, vliv doby expozice a tepelnou senzitivitu měřených fotochromních vzorků. Pokud máme systém, jehož součástí je excitační monochromátor, pak jsme schopni měřit při jeho zařazení spektrální citlivost aplikovaného fotochromního barviva nebo pigment [14]. Na obr.č. 3 je pak uvedené optické schéma měřicího systému umožňujícího kontinuální měření barevné změny v expoziční i relaxační fázi se zařazením elektronické západky k odstínění excitačního paprsku. Na obr.č.4 je fotografie prototypu měřicího systému pro měření fotochromních materiálů, který byl vyvinut na Technické univerzitě v Liberci.

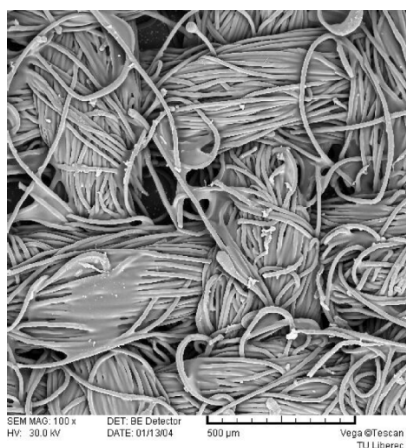


Obr.4: Prototyp měřicího systému Fotochrom 2 vyvinutého v Laboratoři Měření barevnosti a vzhledu na Textilní fakultě v Technické univerzitě v Liberci

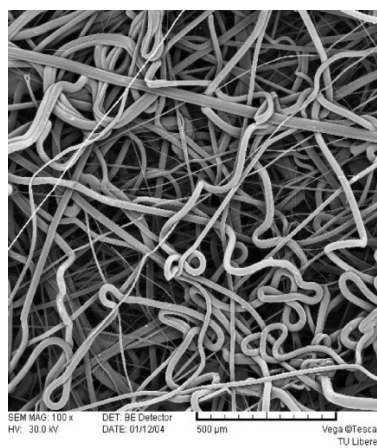
Zdvojený systém světelných zdrojů v systému spektrofotometru se závěrkou excitačního paprsku tak dává možnost kontinuálního měření fotochromní barevné změny během reverze i po odstínění excitačního paprsku. Obvykle je používána Xenonová výbojka s kontinuálním spektrem vyzařování a osvitěm. Pulzní výbojky dovolují použít systém jako tzv. zátěžový tester pro fotochromní systémy s možností měření poločasu fotochromní barevné změny okolo 500ms. Pro textilní vzorky, které jsou obvykle ve vyvíjení barevného odstínu pomalejší je nutné zařadit elektronickou západku a kontinuální xenonovou výbojku [1].

### 2.6.1 Příklady fotochromných měření

Mnoho z fotochromných kolorantů vykazuje fotochromismus pokud jsou rozpuštěna nebo v médiu jako gel, pryskyřice popřípadě polymerní film. Například spirooxaziny nevykazují fotochromní chování v pevném stavu, ale byl dokázán jejich fotochromismus ve formě mikrokrystallického prášku. Jak už bylo popsáno můžeme tyto fotochromní substance aplikovat jako barviva nebo pigmenty (tiskem [15], barvením [16], barvením ve hmotě [17]). Každá z uvedených metod barvení má své výhody i nevýhody. Na obr.č. 5 a 6 je možné vidět rozdíly ve vzhledových parametrech textilií, které byly připraveny dvěma rozdílnými metodami.



Obr.5: SEM snímek tkaniny potištěné fotochromní pigmentem



Obr.6: SEM snímek netkané textie s fotochromními vlákny barvenými ve hmotě

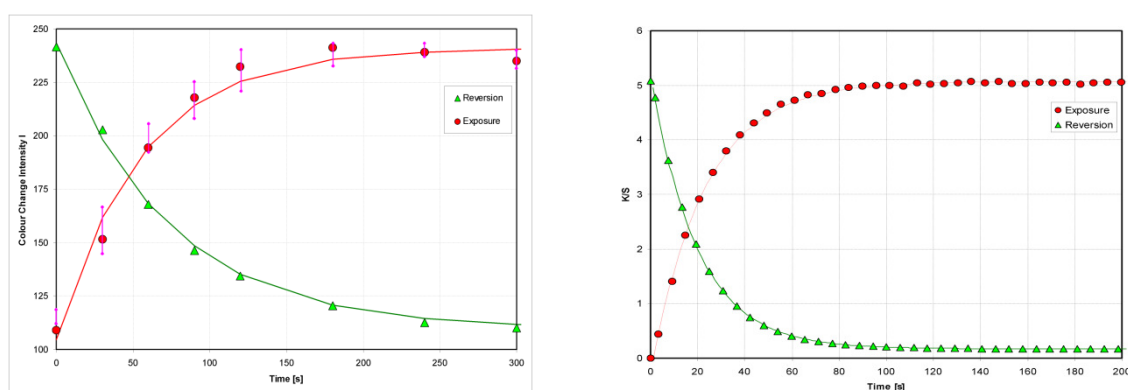
Obr.5 dokumentuje textilní vzorek s fotochromním potiskem, který je relativně jednoduchou metodou aplikace a přípravou textilních fotochromných vzorků, kde je fotochromní pigment fixován adhezivním filmem na vlákne. Nevýhodou této metody je zhoršení parametrů splývavosti a omaku. Vzorek na obr.č.6 dokumentuje přípravu vzorku barvením ve hmotě za současné výroby netkané textie technologií Melt –Blown. Nevýhodou této aplikace je snížená intenzita vyvíjeného odstínu díky absorptivitě vláknotvorného polymeru, kde je pigment dispergován. Oba typy textilií byly připraveny z fotochromního pigmentu na bázi spirooxazinu a chromenové struktury.

Pigmenty na bázi spiroindolinopyridobenzoaxazinu pokud jsou rozpuštěny v cyklohexanu mají 20x nižší intenzitu vyvíjeného odstínu než při aplikaci v akrylátovém

filmu. Při různém typu aplikace u těchto pigmentů můžeme také vidět batochromní posuv cca. 30 nm v různých typech rozpouštědel.

Pro naftooxazinové struktury jsou rozdíly viditelné v posunu dominantní vlnové délky ( $\lambda_{\max}$ ) v hexanu, etanolu či cyklohexanu v porovnání s akrylátovým filmem. Nepolární rozpouštědla mají menší dominantní vlnovou délku než rozpouštědla polární, což ukazuje, že equilibrium je posunuto k tzv. Z-formě molekuly fotochromního barviva.

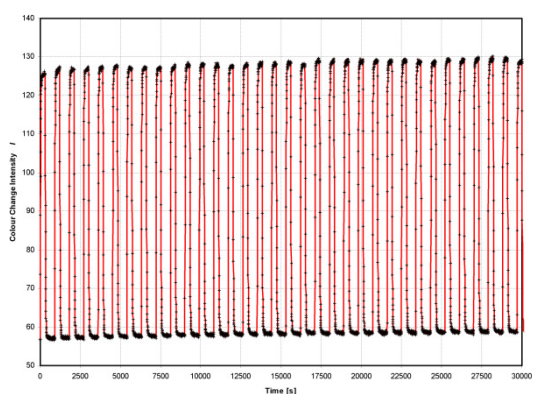
Pro některé chromenové struktury je možné také zaznamenat 30nm posuv dominantní vlnové délky. V porovnání s některými spiroindolinooxazinovými strukturami vyvíjejí 10x intenzivnější odstín v cyklohexanu. Tato měření jsou relativně jednoduše proveditelná na jednoduchých analytických spektrofotometrech. Jak bylo ale řečeno problémem se stává pokud budeme u těchto typů struktur měřit reflektanci fotochromních turbidních médií. Zde dochází ke zpoždění, respektive časové prodlevě mezi osvitem a měřením na spektrofotometru. Jak již jsme se zmínili dříve, nejsou pro tento typ měření komerčně dostupné spektrofotometry vhodné (tzv. off-line systémy). Spektrofotometrická měření uvedná na obr.č. 7 vlevo dokumentují, že problém měření, respektive problém měřených dat z off-line systému je v jejich vysoké variaci během měření v expoziční fázi a jak již bylo uvedeno také prodlevou mezi expozicí a měřením kolorimetrických a spektrálních dat. Graf na obr.č. 7 vlevo ukazuje, že pigmenty s vysokou rychlostní konstantou vykazují také vysoký stupeň variace dat, který je tím vyšší, čím vyšší je rychlostní konstanta. Příléhavost dat k modelu kinetiky prvního řádu, které bychom získaly měřením na off-line systému je kontraverzní a nelze je použít pro odhad vlastností fotochromních systémů.



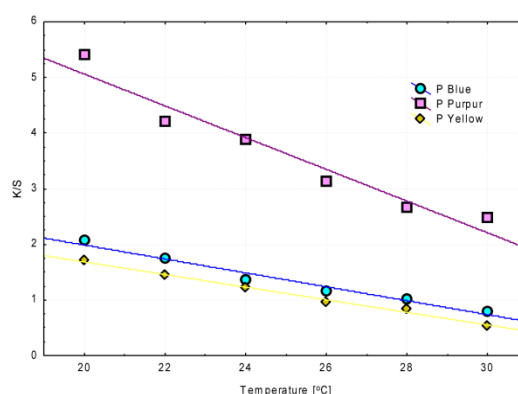
Obr.7: Porovnání naměřených dat a jejich variability během expoziční fáze a reverzní fáze pro off-line systém(vlevo) a on line systém (vpravo)

V kapitole o systémech vhodných pro spektrofotometrická měření fotochromních systémů jsme si popsali systém spektrofotometru, který problém zpoždění (prodlevy) mezi expozicí vzorku a měřením odstraňuje. Základní rozdíl mezi klasickým spektrofotometrickým systémem a systémem vhodným pro měření fotochromních vzorků je v kontinuálním osvitu během expoziční fáze proti záblesku ze světelných zdrojů používaných pro klasické spektrofotometry. Je jedno, zda tímto zdrojem je Xe-výbojka, rtuťová výbojka či jiný světelný zdroj. Uvedená konstrukce umožňuje měření barevné změny vzorku v krátkých časech bez rušícího driftu světelného zdroje. Např. LCAM SPEFO 2 dovoluje měření v 5ms intervalech mezi jednotlivými snímky. Během experimentu bylo zjištěno, že postačující je interval 5 sekund, jak je vidět na obr.č. 7 vpravo.

Konstrukce s duálním světelným zdrojem a západkou pro odstínění excitačního paprsku umožňuje, jak již bylo zmíněno zjišťování odolnosti proti stárnutí a současně definovat degradaci fotochromního pigmentu v závislosti na intenzitě osvitu a době osvitu, popřípadě době relaxace. Tento typ spektrofotometrických dat dokumentuje obr.č. 8, kde je vidět vybraná část cyklického namáhání fotochromního textilního senzoru v UV-A oblasti elektromagnetického záření, respektive v oblasti 375 nm.



Obr.8: Vybraná část cyklického namáhání fotochromního senzoru pro UV-A oblast elektromagnetického záření

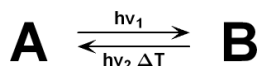


Obr.9: Teplotní závislost fotochromních pigmentů Photopia® AQ Ink (Matsui, Int. Comp., Inc. Japan) aplikovaných tiskem na textilním substrátu

Zátěžové cyklické testy jsou obvykle prováděny za izotermních teplotních podmínek, kdy je vzorek opakovaně osvětlován excitačním paprskem. Jsou ale případy,



kdy se provádí testy pro zjišťování tepelné citlivosti fotochromního systému. Barevná odezva fotochromních systémů ovlivňována teplotou a to tak, že s rostoucí teplotou klesá sytost vyvíjeného odstínu a závislost je lineární, jak dokumentuje obr.č.9. Důvodem je tzv. LeChatelierův princip, neboli vliv teploty na rovnováhu fotochromní reakce, jak ukazuje následující rovnice:

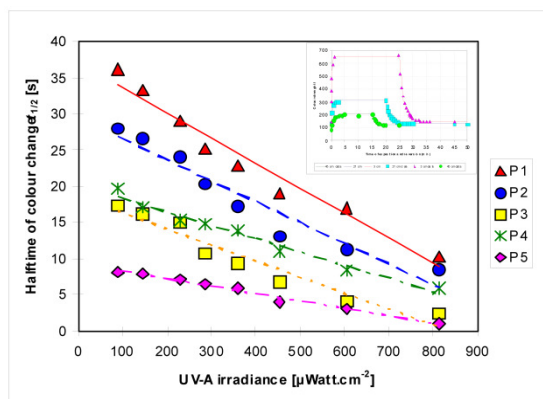


Je zřejmé, že v případě zvýšení teploty dochází k posunu rovnováhy na stranu výchozích látek, v případě snížení teploty k posunu rovnováhy na stranu produktů.

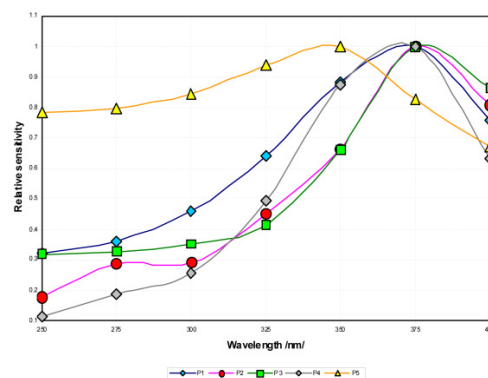
Na obr.č.9 je též patrné, že systémy na bázi oxazinů (Photopia –purpur) jsou tepelně citlivější než například systémy na bázi naftopyranů (Photopia yellow a Photopia blue). Kromě teplotní senzitivity fotochromní systémy vykazují také citlivost na intenzitu osvitu zářením vybraných vlnových délek, v tomto případě na oblast UV-A a UV-B, kde UV-A oblast zahrnuje elektromagnetické záření v oblasti od 315 - 400nm a UV-B v oblasti 280 – 315nm. Většina spektrálních testů je prováděna pro celou šíři UV oblasti elektromagnetického záření, tedy pro tzv. polychromatický osvit. Pokud ale použijeme speciální uspořádání spektrofotometrického systému, kde excitačnímu zdroji předřadíme excitační monochromátor, kterým jsme schopni vybrat monochromatické záření vybrané vlnové délky nebo šíři spektra s dominantní vlnovou délkou pak nám systém tento typ fotochromních testů umožní.

Na obr.č.10 je znázorněna závislost poločasu barevné změny na intenzitě osvitu. Ze závislosti vyplývá, že s rostoucí intenzitou excitačního osvitu klesá poločas vyvíjení barevné změny. Tato závislost je lineární a směrnice této lineární závislosti je mírou citlivosti testovaného fotochromního systému.

Obr.č. 11 dokumentuje příklad spektrální citlivosti vybraných fotochromních pigmentů. Je vidět, že většina z testovaných pigmentů má maximum citlivosti v oblasti vlnové délky 375 nm. Jeden z pigmentů má maximální citlivost v oblasti vlnové délky 365 nm. Takto lze testovat senzitivitu vybraných fotochromních systému pro případy konstrukce senzorického systému, který je citlivý k vybraným vlnovým délkám a současně detekuje intenzitu dopadajícího záření barevnou změnou, která je lineární.



Obr.10: Poločas barevné změny v závislosti na intenzitě osvitu E



Obr.11: Závislost relativní citlivosti na vlnové délce excitujícího záření při průměrné intenzitě osvitu =  $900 \mu\text{W.cm}^{-2}$

[1]

### 3 Popis přístroje Fotochrom 2 a popis jeho součástí

Fotochrom 2 je zařízení pro sledování dynamiky iniciační a reversní fáze fotochromatické barevné změny funkčních barviv, přístroj Fotochrom2 na (obr. 12).



Obr.12: Prototyp měřicího systému Fotochrom 2 vyvinutého v Laboratoři Měření barevnosti a vzhledu na Textilní fakultě v Technické univerzitě v Liberci



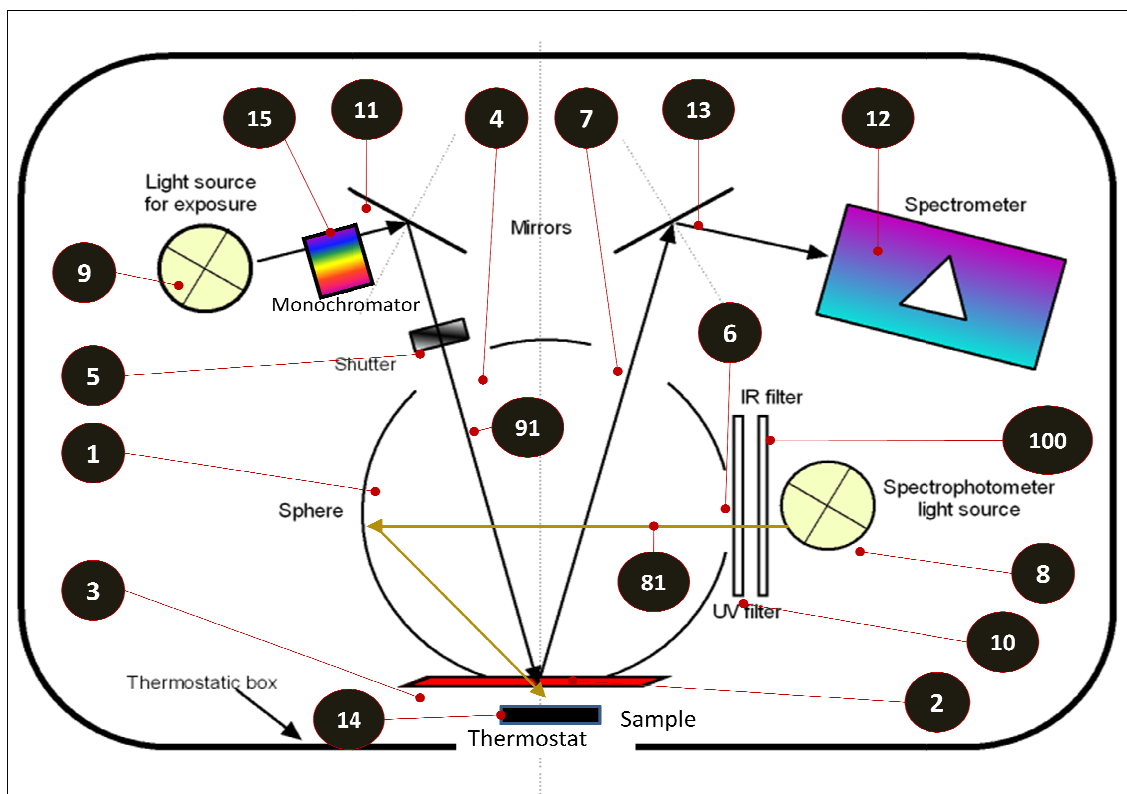
Přístroj obsahuje zdroj (8) měřicího světelného paprsku (81), alespoň jeden zdroj (9) excitačního světelného paprsku (91), optický integrátor (1) opatřený vstupem (6) měřicího světelného paprsku (81) do vnitřního prostoru integrátoru (1) s alespoň jedním filtrem (10,100) pro odstínění excitační složky měřicího světelného paprsku (81), dále přístroj obsahuje excitační otvor (4) pro přivedení excitačního světelného paprsku (91) do vnitřního prostoru optického integrátoru (1) a referenční otvor (2) pro přivedení měřicího světelného paprsku (81) a excitačního světelného paprsku (91) na vzorek (3), dále je zde výstup (7) měřicího světelného paprsku (81) odraženého od vzorku (3) a spektrometr (12) pro vyhodnocení parametrů funkčních barviv měřicího světelného paprsku (81) odraženého od vzorku (3).

Jednotlivé části přístroje jsou popsány níže a jejich poloha v přístroji je zakreslena ve schématu (obr. 13).

### **3.1 Části přístroje Fotochrom 2**

- 1 Optický integrátor
- 2 Měřicí otvor
- 3 Vzorek
- 4 Excitační otvor
- 5 Optická závěrka
- 6 Vstup měřicího světelného paprsku
- 7 Výstup měřicího světelného paprsku
- 8 Zdroj měřicího světelného paprsku
- 9 Zdroj excitačního světelného paprsku
- 10 Filtr záření
- 11 100 filtr IR záření
- 12 Soustava zrcadel 1
- 13 Spektrofotometr
- 14 Soustava zrcadel 2
- 15 Termostatický box
- 16 Monochromátor
- 81 Měřicí světelný paprsek
- 91 Excitační světelný paprsek

### 3.2 Schéma přístroje Fotochrom 2



Obr.13: Optické schéma LCAM FOTOCHROM2 měřícího systému

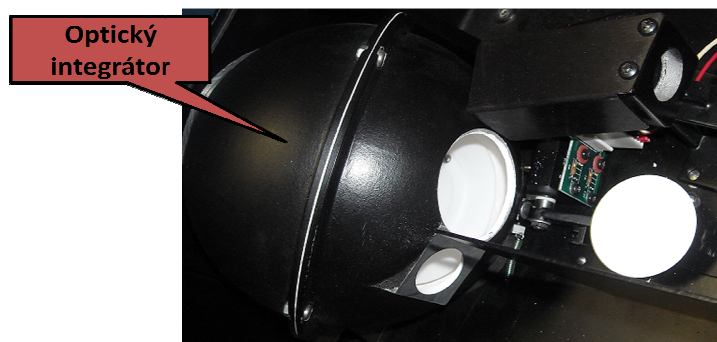
1- Optický integrátor , 2- Referenční otvor , 3- Vzorek, 4- Excitační otvor , 5- Optická závěrka, 6- Vstup měřícího světelného paprsku, 7- Výstup měřícího světelného paprsku, 8- Zdroj měřícího světelného paprsku, 9- Zdroj excitačního světelného paprsku, 10- Filtr záření, 100- filtr IR záření, 12- Soustava zrcadel 1, 13- Spektrofotometr, 14- Soustava zrcadel 2, 15- Termostatický box, 16- Monochromátor, 81- Měřící světelný paprsek , 91- Excitační světelný paprsek.

### 3.3 Popis částí přístroje

#### 1 Optický integrátor

Dutá ocelová součást kulovitého tvaru. Optický integrátor (obr. 14) je díky materiálu ze kterého je vyroben, nebo svému speciálnímu vnitřnímu nátěru (vnitřek = pracovní část) nepropustný pro světelné záření, čímž je z procesu sledování dynamiky iniciační a reverzní fáze fotochromatické barevné změny funkčních barviv vyloučen vliv okolního světla.

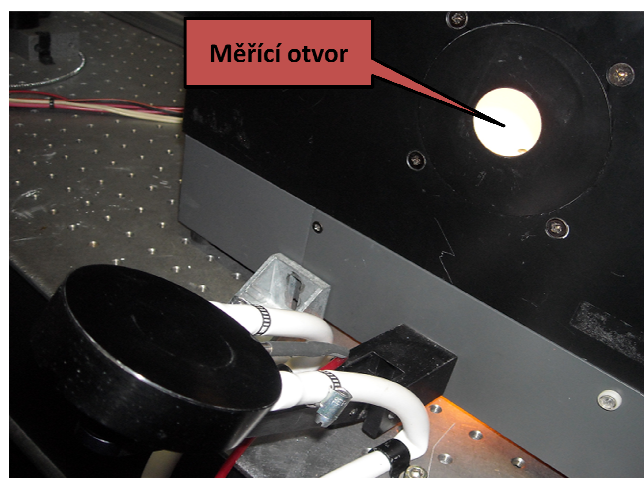
Současně je v něm zabráněno nadměrnému rozptylu excitačního světelného paprsku do okolí.



Obr.14: Optický integrátor, pohled seshora po odkrytí šasí přístroje

## 2 Měřicí otvor

Leží ve spodní části optického integrátoru (1), (obr. 15) v jehož těsné blízkosti je umístěn vzorek.



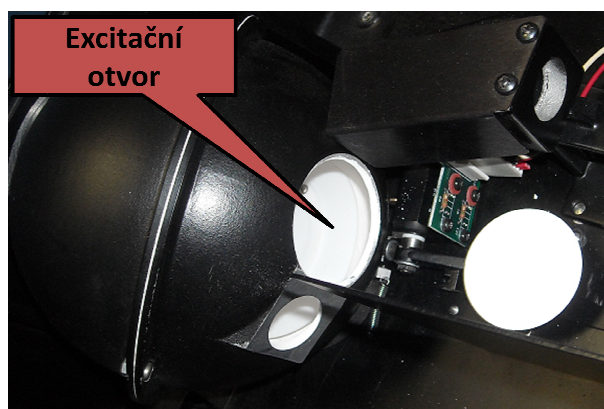
Obr.15: Měřicí otvor

## 3 Vzorek

Vzorkem může být např. tkanina, či světlocitlivý sensor obsahující funkční barviva citlivá na UV záření. Vzorek je přitlačován příklopkou napojenou na termostat (15) k měřicímu otvoru (2). Vzorky jsou zobrazeny a popsány v kapitole 7.1.1.

#### 4 Excitační otvor

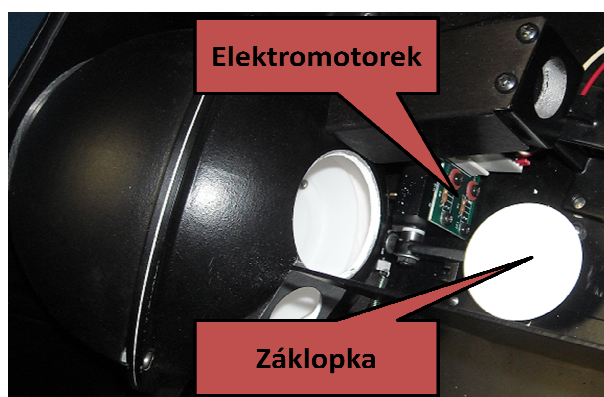
Je umístěn v optickém integrátoru (1) mírně vlevo naproti referenčního otvoru (obr. 15), je nově opatřen záklopkou pro stínění excitačního paprsku.



Obr.16: Excitační otvor

#### 5 Optická závěrka – záklopka

Je ovládána pomocí programu *Bryant-terminal*, přes řídicí PC, jejím úkolem je clonit v časových intervalech excitační světelný paprsek (91) v excitačním otvoru (4), v obrázku č.17 vidíme záklopku a elektromotorek záklopky.



Obr.17: Záklopka a elektromotorek pohánějící záklopku

#### 6 Vstup měřicího světelného paprsku

Jedná se o otvor umístěný ve spodu optického integrátoru (1), tímto otvorem vstupuje měřicí světelný paprsek (81) do optického integrátoru (1).

## 7 Výstup měřicího světelného paprsku

Jedná se o otvor umístěný v optickém integrátoru (1) mírně vpravo naproti měřicího otvoru (2). Tímto otvorem měřicí světelný paprsek (81) vystupuje z optického integrátoru (1) a vstupuje do soustavy zrcadel 2 (13).

## 8 Zdroj měřicího světelného paprsku

Zdrojem měřicího světelného paprsku je halogenová výbojka 20W, výbojka je umístěna pod vstupem (otvorem) měřicího světelného paprsku (6). Pod integrační koulí.

## 9 Zdroj excitačního světelného paprsku

Zdrojem excitačního světelného paprsku je xenonová výbojka 450W, nachází se uvnitř skříně (obr. 18) společně s větrákem který má za úkol ji ochlazovat.



Obr.18: Skříň s xenonovou výbojkou 450W a větrákem

## 10 Filtr záření UV

Filtr záření s excitační vlnovou délkou, což je UV záření. Je umístěn nad filtrem IR záření (100) mezi zdrojem měřicího světelného paprsku (8) a vstupem měřicího světelného paprsku (81).



## 100 filtr IR záření

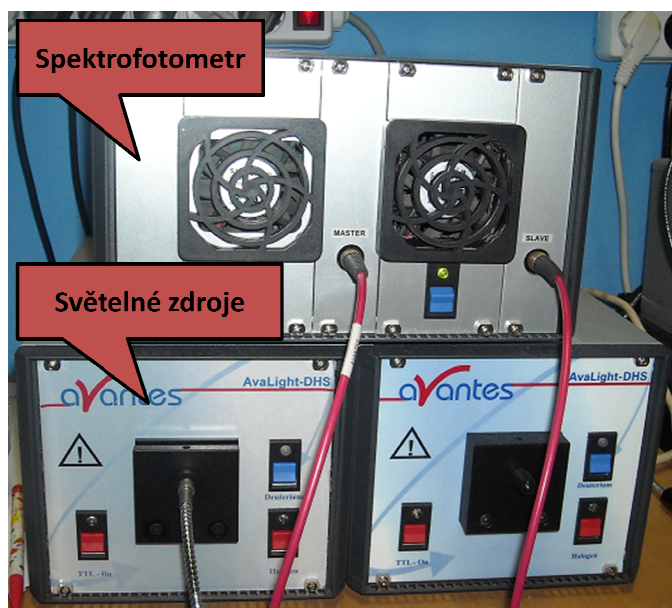
Filtr IR záření. Je umístěn pod filtrem záření mezi zdrojem měřicího světelného paprsku (8) a vstupem měřicího světelného paprsku (81).

## 11 Soustava zrcadel 1

Pomocí soustavy zrcadel 1 je excitační světelný paprsek (91) odražen a nasměrován ze zdroje excitačního světelného paprsku do vnitřního prostoru optického integrátoru (1) bez snížení intenzity, či změny jeho charakteristiky. Soustava zrcadel 1 současně umožňuje odstínění IR složky excitačního světelného paprsku (91), které je důležité pro získání přesných výsledků měření, neboť IR záření by jinak způsobovalo ohřev vnitřního prostoru optického integrátoru (1) a vzorku (3), čímž by u určité skupiny aktivních barviv docházelo k dodatečné excitaci a ke znehodnocení získaných výsledků. Z důvodu ochrany patentu není obrázek k dispozici.

## 12 Spektrofotometr

Přístroj pro zjišťování a vyhodnocování spektrálních a kolorimetrických parametrů funkčních barviv obsažených ve vzorku, spektrofotometr společně s jeho zdrojem (napájením) vidíme na (obr. 19).



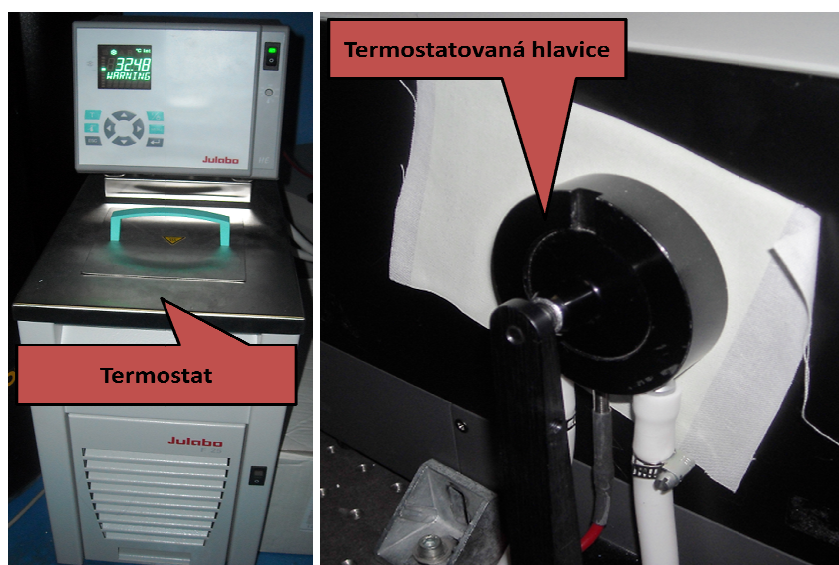
Obr.19: Spektrofotometr společně se světelnými zdroji

### 13 Soustava zrcadel 2 (SZ2)

Pomocí soustavy zrcadel 2 (11) je mšřící světelný paprsek (81) po odrazu od vzorku (3) nasměrován do smímacího prostoru spektrometru. Z důvodu ochrany patentu není obrázek k dispozici.

### 14 Termostat

Jedná se o hydrotermostat (obr. 20). Který pomocí ohřáté vody proudící v trubičkách zahřívá vzorek na konstantní teplotu. Je napojen na termostatovanou hlavici držáku vzorku, která ohřívá a přitlačuje vzorek (3) k měřicímu otvoru (2).



Obr.20: Vlevo termostat, termostatovanou hlavici držáku vzorku

### 15 Monochromátor

Využití excitačního monochromátoru (obr. 21). umožňuje změnu vlnové délky excitačního světelného paprsku (91), a analýzu spektrální citlivosti funkčních barviv obsažených ve vzorku (3). Nachází se mezi skříní xenonové výbojky a šasí přístroje.



Obr.21: Monochromátor

### 81 Měřicí světelný paprsek

Jehož zdrojem je halogenová výbojka 20W.

### 91 Excitační světelný paprsek

Jehož zdrojem je xenonová výbojka 450W.

## 3.4 Řídící počítač přístroje (PC)

**Operační systém:** Windows XP

**Software:** *Bryant-terminal* – ovládání a reversibilita polarity v portu COM1 pro záklopku.

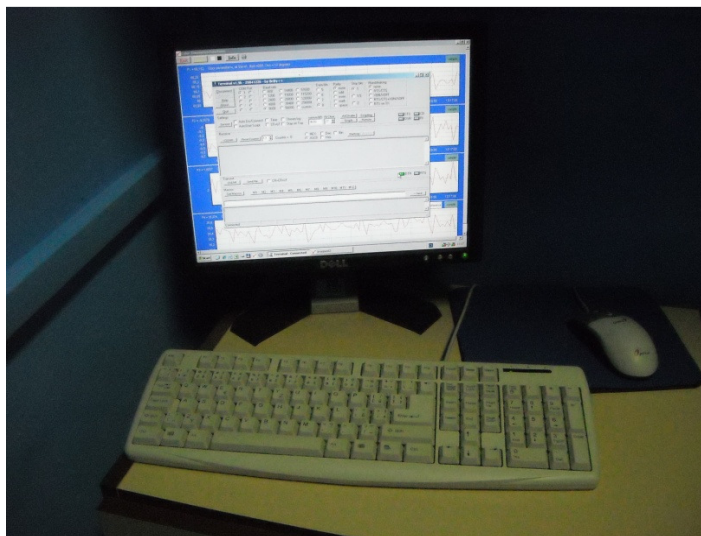
*AvaSoft 6.2* – výstup měření do grafu.

*Microsoft Office Excell 2003* – přenesení dat z výstupu do tabulek a tvorba výsledného grafu.

Řídící PC (obr. 22) nám umožňuje zaznamenávat naměřené informace do datové podoby. Pomocí programu *Avasoft 6.2* jsou přímo měřené hodnoty zapisovány, tedy ukládány do souboru a jsou v reálném čase znázorňovány v grafu. Tyto informace již uložené v souboru dále můžeme vložit do *Excellu* a vytvořit si z vložených hodnot výsledné grafy.



Dále je přes PC nově řízeno otevírání a zavírání záklopky (5) v excitačním otvoru (4), pomocí programu *Bryant-terminal*.



Obr.22: Řídící PC

## 4 Popis problému

Na přístroji **Fotochrom 2** je třeba provést úpravu fatiguetesteru tak, aby bylo možno provádět cyklické zatěžování s automatickým zavřením a otevřením stínící klapky excitačního paprsku Xe zdroje.

Dále vytvořit programové ovládání automatického otvírání a zavírání stínící klapky, jelikož je při měření potřeba v časových úsecích ručně zasouvat a vysouvat clonu (ocelová destička) v monochromátoru pomocí speciálního háčku.

Během tohoto měření studenti musí sledovat čas (na hodinkách) a ručně zasouvat a vysouvat clonu v průběhu měření, tento cyklus se musí v průběhu měření opakovat i 200x, což je velmi pracné a časově namáhavé.

### 4.1 Rozbor problému

Ručně zasouvat a vysouvat optickou závěrku (ocelovou destičku), během celého měření je velmi pracné a časově namáhavé. Bylo by tedy potřeba vytvořit zařízení, které tento úkon zvládne za uživatele měřícím na přístroji, tedy vytvořit zařízení, které dokáže clonu samo zavřít a otevřít. A toto řídit pomocí PC klikem myši.

### Z dostupných zdrojů vyplynulo:

Že by optická závěrka (clona) mohla být řízena přes počítačem řízený software napojený na pohyblivou mechanizaci clony (zavřít, otevřít). Pomocí tohoto softwaru by uživatel během měření, kliknutím pomocí myši otevíral a zavíral zmiňovanou optickou závěrku (clonu).

## Experimentální část

### **5 Návrh na řešení problému**

Během hledání řešení a bližším prozkoumání přístroje, následném odkrytí horního krytu šasí přístroje, jsem našel nepoužívanou a stále otevřenou záklopku s elektrickým motorkem, za integrační koulí, tato záklopka uzavírala excitační otvor, který by mohl být pomocí této záklopky uzavírán namísto dosud používané zdíčky před monochromátorem, tato záklopka byla stále otevřena a neplnila žádnou funkci. Z tohoto nálezu vyplynulo, že by tato záklopka pokud by se mohla řízeně otevírat a zavírat excitační otvor již za integrační koulí, mohla by tedy nahradit doted' používanou optickou clonu (ocelovou destičku).

Dále tedy bylo potřeba zjistit veškeré elektronické a mechanické údaje o elektromotoru více zmiňované nalezené záklopky, jelikož dokumentace k elektromotoru nebyla k dispozici.

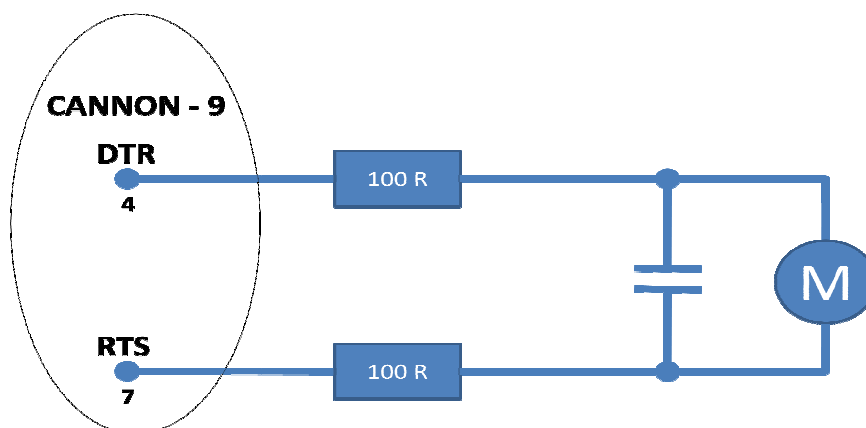
Pomocí standardního ampérmetru jsem naměřil potřebné hodnoty (napětí, proud atd...), které budou potřeba pro správné propojení elektromotoru s PC a ke správné funkci elektromotoru v aplikaci.

## 5.1 Záklopka – technické parametry

Naměřil jsem tedy potřebné hodnoty pro správné propojení elektromotorku s PC a ke správné funkci elektromotorku v aplikaci. A následně jsem tedy mohl provést zapojení (instalaci) kabeláže, schéma zapojení (obr. 23).

### Naměřené hodnoty jsou následující:

Odběr „naprázdno“: proud =  $2\div 3$  mA, napětí = 12V.

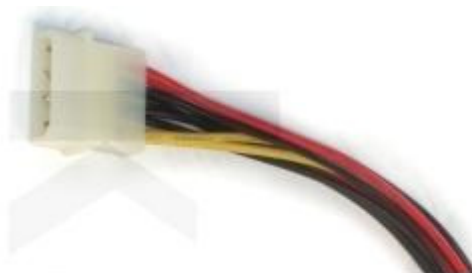


Obr.23: Schéma propojení elektromotorku (M) s řídicím PC pomocí 9 kolíkového sériového kabelu (cannon-9).

## 5.2 Propojovací materiál (kabeláž)

Dále jsem obstaral potřebný materiál k elektronickému propojení (kabeláž) od PC k elektromotorku záklopky:

1. Propojovací kabel s konektorem získaný z napájecího OEM kabelu, propojuje PC a elektromotorek záklopky (obr. 24)



Obr.24: OEM kabel, napájecí

2. 2x rezistor (odpor) 100Ω, (obr. 25)



Obr. 25: Rezistor (odpor) 100Ω

3. Koncovku sériového kabelu VGA - COM portu, (obr.26)



Obr. 26: Koncovka sériového kabelu VGA - COM portu

### 5.3 Výroba kabeláže

Dále bylo potřeba na oba kabílky z napájecího OEM kabelu (obr. 24), pájkou připojit po jednom resistoru (obr. 25) a prodloužit tento celý dvojkabel dvoulinkovým kabelem (obr. 27) cca 3m dlouhým, aby dosáhl od řídicího PC k elektromotorku. A poté bylo třeba na druhý (volný) konec dvoulinkového kabelu připojit koncovku sériového kabelu VGA - COM portu (obr. 26).

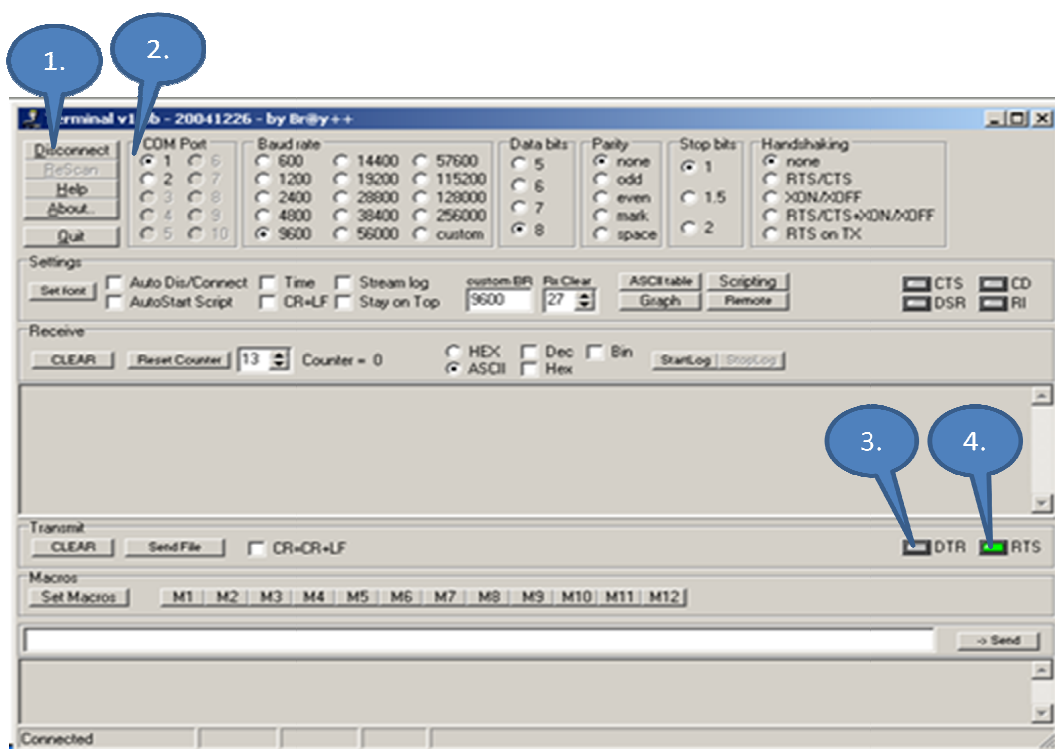
Po této instalaci kabeláže už jen zbývalo propojit PC s elektromotorkem zátkou a odzkoušet funkčnost kabeláže (schopnost přenášet signály), což bylo pokusné otevření a zavření zátky přes program *Bryant-terminal* (kap. 10.1), přičemž tato zkouška dopadla kladně.

## 6 Řešení problému - popis nových funkcí a popis aplikací

Po propojení a instalace kabeláže byl do řídicího PC nainstalován softwarový program *Bryant-terminal*.

### 6.1 Bryant-terminal

Je nový softwarový program, který dokáže po připojení do systému řídicího PC vyhledat aktivní porty PC a otáčet polaritu ve zdírkách VGA sériového portu (v našem případě COM1) a tím zavírat a otvírat záklopku. Hlavní maska programu je zobrazena na (obr. 27).



Obr.27: Hlavní maska softwarového programu *Bryant-terminal*, body popsány níže.

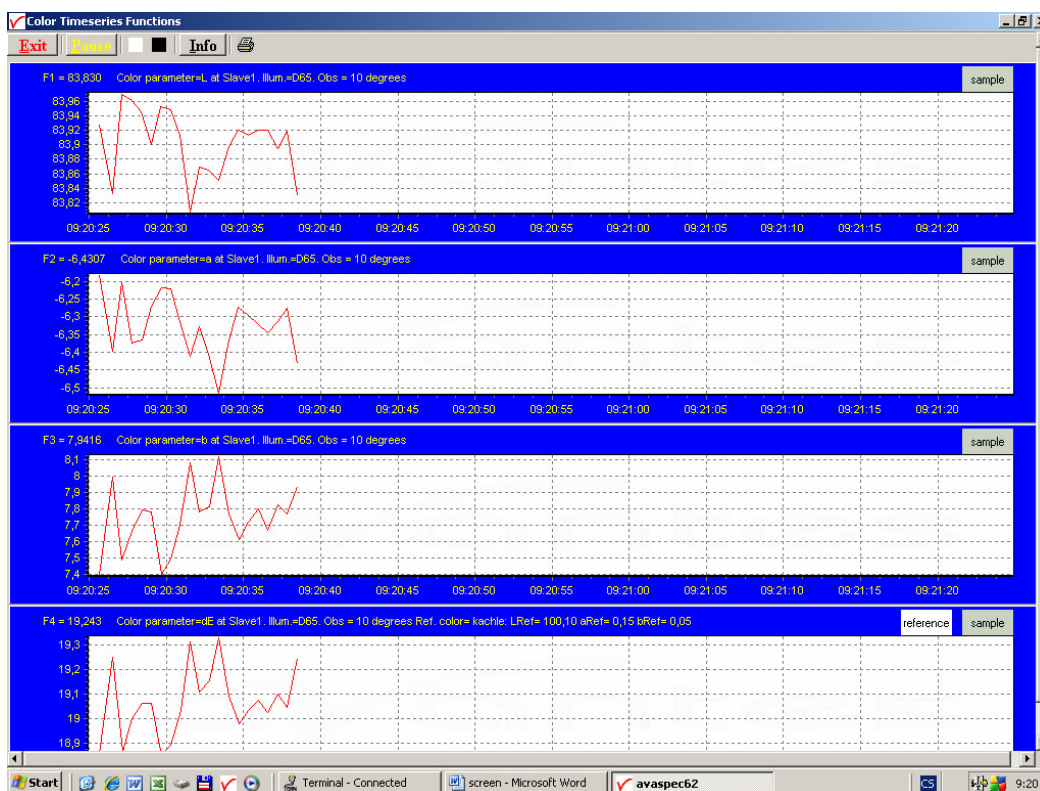
#### 6.1.1 Popis hlavní masky bryant-terminalu (viz obr.27)

1. Tlačítko **connect/disconnect** slouží k připojení/odpojení Bryant-terminalu na porty v PC. Po stisknutí tlačítka **connect** můžeme ovládat porty a měnit v nich polaritu pomocí dalších tlačítek (viz níže). Toto tlačítko musíme aktivovat vždy při zapnutí programu jinak by program nebyl propojen s PC a porty a nemohly by jsme dávat příkazy záklopce.
2. Panel kde vidíme aktivní porty a jejich počet v našem případě vydáme 2 aktivní porty: port 1 a port 2. Jelikož máme záklopku připojenou na port 1, je proto aktivován právě tento port 1. Tím je zaručeno že záklopka bude poslouchat naše příkazy.
3. Tlačítko **DTR** nám definuje dolní polohu záklopky svítí-li zeleně je tedy aktivní a záklopka se nalézá v dolní poloze, což znamená, že je excitační otvor otevřen a paprsek proniká do integrační koule.
4. Tlačítko **RTS** nám definuje horní polohu záklopky svítí-li zeleně je tedy aktivní a záklopka se nalézá v horní poloze, což znamená, že je excitační otvor uzavřen a paprsek neproniká do integrační koule.

#### 6.2 AvaSoft 6.2 – výstup z měření do grafu

Je softwarový program, který nám umožňuje zápis naměřených hodnot z přístroje na pevný disk v podobě souboru. Tento datový soubor je po zkončení měření importován do programu *Microsoft Office Excell*, data jsou zde uložena a poté je z nich vytvořen graf. Což je výsledek měření. Ukázka výsledného grafu viz kapitola 11 měření .

Program také umožňuje vidět aktuální “dění” v přístroji během měření a poskytuje náhled na jeho průběh v podobě běžících grafů v reálném čase (obr. 28, 29, 30).



Obr.28: Začátek měření, graf běžící v reálném čase, zavřená záklopka



Obr.29: Průběh měření, graf běžící v reálném čase, v čase 09:25:20 je vidět “skok” v grafu způsobený otevřením záklopky – excitační paprsek proniká do integrační koule.





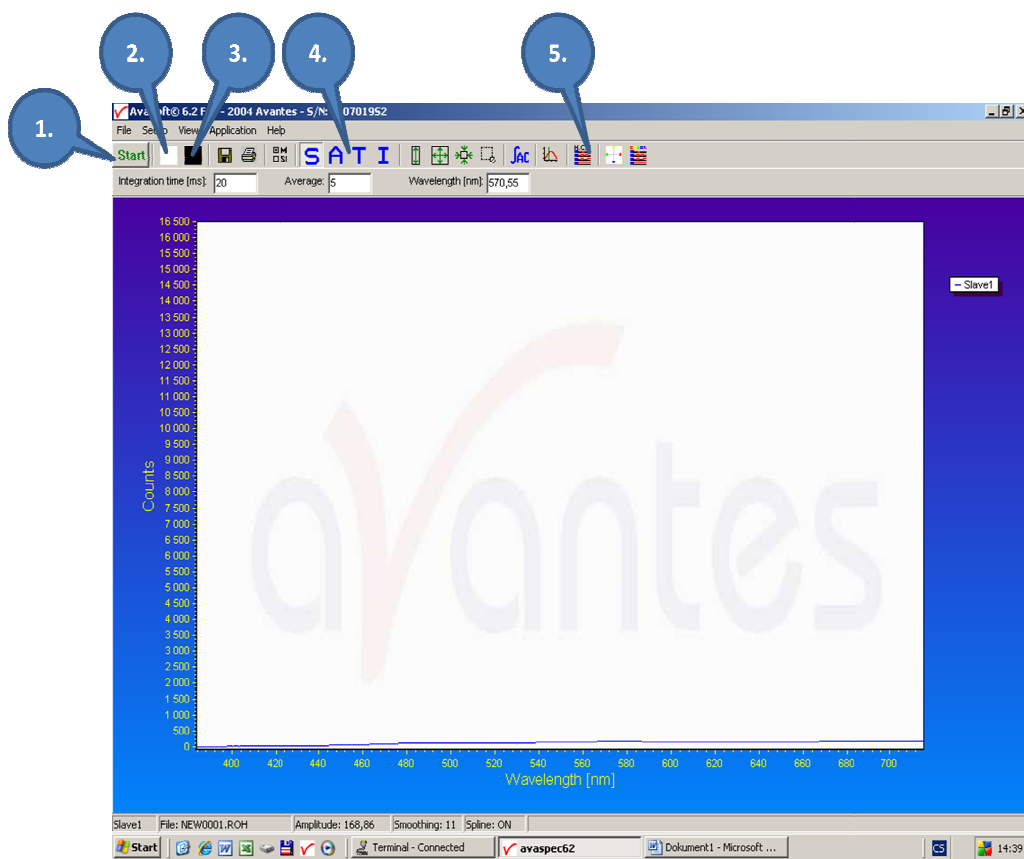
Obr.30: Ukázka grafu z obr.29 po čase 25s.

### 6.2.1 Popis hlavní masky *AvaSoft 6.2*

Popis bodů z (obr. 31).

1. Tlačítko START startuje měření a otevírá tok informací z Fotochromu 2 do řídicího PC do *AvaSoftu 6.2*.
2. Bílé tlačítko pro kalibraci bílého filtru.
3. Černé tlačítko pro kalibraci černého filtru.
4. Tlačítko T (*transmittance*) pro přepnutí do režimu ověření kvality kalibrace.
5. Přepnutí do okna s grafy v reálném čase (obr. 28, 29, 30).





Obr.31: Hlavní maska program *AvaSoft 6.2*

## **7 Měření – ověření funkčnosti nových prvků**

Pro zjištění funkčnosti nové aplikace a instalace na přístroji Fotochrom 2, bylo třeba udělat zkušební měření.

Série cyklických zatěžování s upraveným systémem a ověření reprodukovatelnosti cyklického zatěžování pro fotochromní textile u takto upraveného fatiguetesteru.

Zkušební měření probýhalo stejně jako dříve v několika cyklech, kde jeden cyklus znamená, že během měření jsem na 5min záklopu zavřel a po 5min otevřel na 10min, po těchto 10min jsem jí opět zavřel. Jinak řečeno: excitační paprsek je na 5min odstíněn ze vzorku a na 10min na vzorek svítí a tento cyklus je neustále opakován.

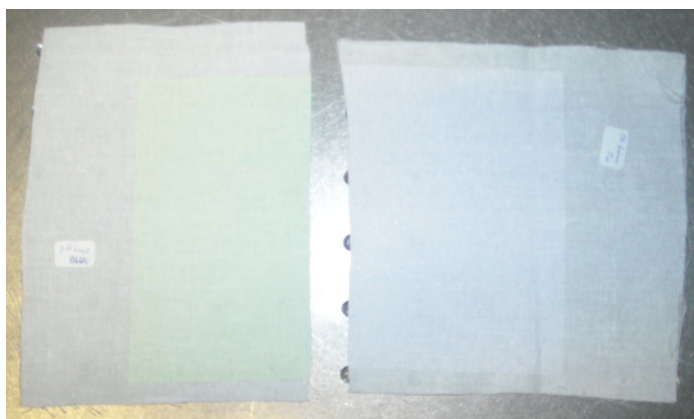
Vše bylo, ale již řízeno přes PC v novém program *Bryant-terminal* klikem myši na tlačítka DTR (dolů) a RTS (nahoru).

### **7.1 Průběh kontrolního měření**

Nejprve jsem byl poučen o bezpečnosti provozu přístroje a seznámen s jeho funkcemi. Dále mi bylo ukázáno jak měřit...

#### **7.1.1 Příprava vzorků**

Připravil jsem si dva rozdílné vzorky s rozdílným druhem funkčních barviv (obr. 32).



Obr.32: Vzorky - modrý vlevo (BLUE), fialový vpravo (PUR)

Příprava vzorků byla provedena technikou sítotisku dvěma stěry s přitlakem  $3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  na tiskacím stroji Johannes Zimmer, typ mini MDF/752 na bavlněném plátně barvivy Photopia®. Plocha každého vzorku byla tedy potištěna fotochromním barvivem Photopia®. Rozměr vzorku 12 x 30cm.

**Technika sítotisku** – jedná se o tisk ze šablony. Na hliníkovém rámu je napnuto síto ze syntetického materiálu, na kterém byly vynechány čtyři prostory o rozměrech 12 × 30 cm. Zbytek síta je zatřen. Po provedení tisku se barvivo přeneso na textilii pouze ve vynechaných čtyřech prostorech.

**Parametry** použité tkaniny jsou následně přehledně vypsány:

materiál: 100% bavlna  
úpravy: bělení, mercerace  
šíře: 145 cm  
vazba: plátno  
plošná hmotnost:  $145 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$   
dostava osnovy: 260 nití/ 10 cm  
dostava útku: 220 nití/ 10 cm

### **Pigmenty**

Byla použita fotochromní pigmenty Photopia® od firmy Matsui. Po natištění mají pigmenty jemné pastelové odstíny, ale po vystavení UV záření o vlnové délce 340 – 370nm se během několika sekund zabarví.

#### **I. Fialová (PUR)**

Na 500 g pigmentu bylo použito 400 g komplexní akrylátové zahušťky a 100 g barviva Photopia® Purple.

#### **II. Modrá (BLUE)**

Na 500 g pigmentu bylo použito 400 g komplexní akrylátové zahušťky a 100 g barviva Photopia® Blue.

**Jako základ pro všechna čtyři barviva byla použita komplexní akrylátová zahušťka.**

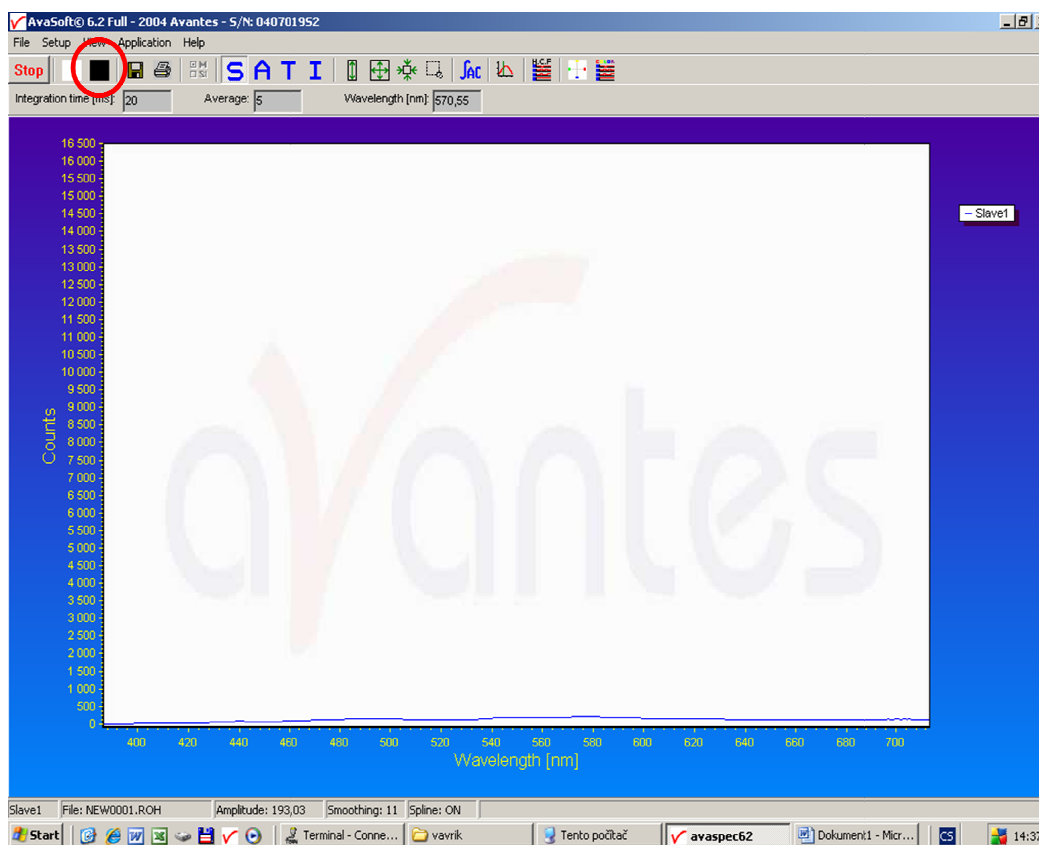
Po nátisku a následném zasušení na sušícím stole byly vzorky fixovány v sušící komoře (obr. 33). Teplota fixace pro pigmenty Photopia® byla nastavena na 75°C. Doba fixace pro barviva Photopia® byla 5 minut.

### 7.1.2 Kalibrace přístroje

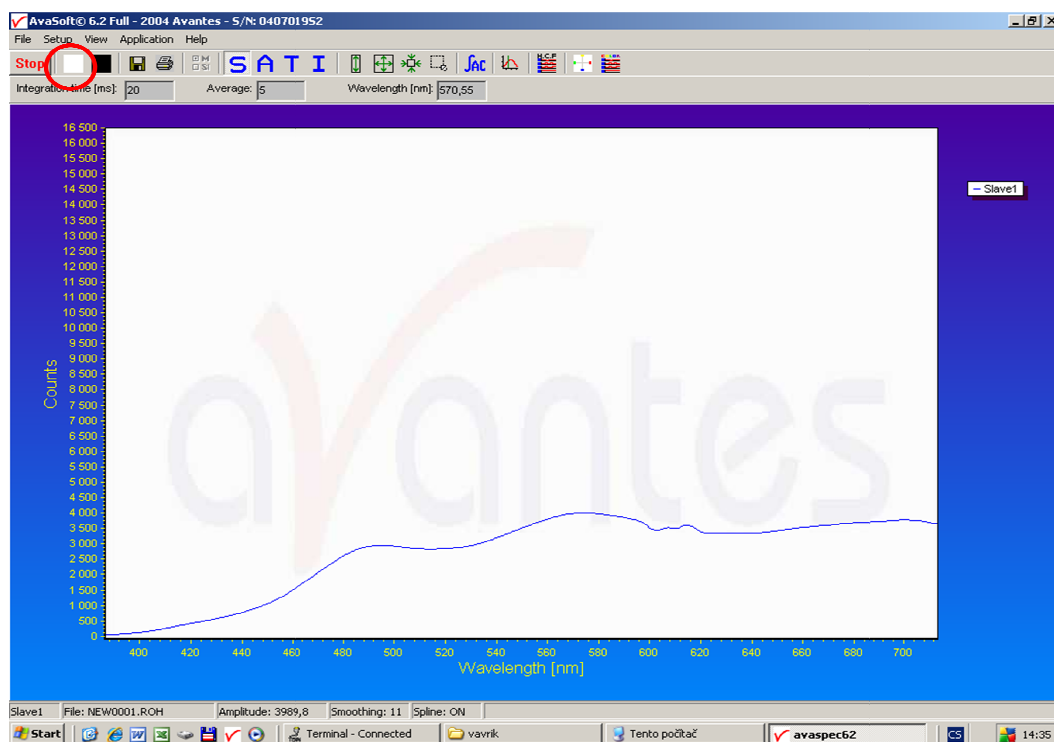
Před každým začátkem měření je třeba přístroj Fotochrom 2 nakalibrovat. Nejprve spustíme všechny potřebné přístroje (zdroje světla, větrání,...).

Kalibrace se provádí tak, že spustíme program *AvaSoft 6.2* a stiskneme tlačítko **START** tím spustíme program před kalibrací, aby mohl pojmout kalibrační data, poté jsou na okraj referenčního otvoru (tam kde je poté vložen vzorek) přiloženy 2 filtry (černý, bílý). Po přiložení **černého kalibru** chvíli počkáme než se graf znázorňující kalibraci ustálí a stiskneme **černé tlačítko** (obr. 34) dále pak pro potvrzení stiskneme OK a černý filtr je nakalibrován a můžeme ho odložit z referenčního otvoru. To samé uděláme s **bílým kalibrem** akorád, že stiskneme **bílé tlačítko** (obr. 35) a následně OK.

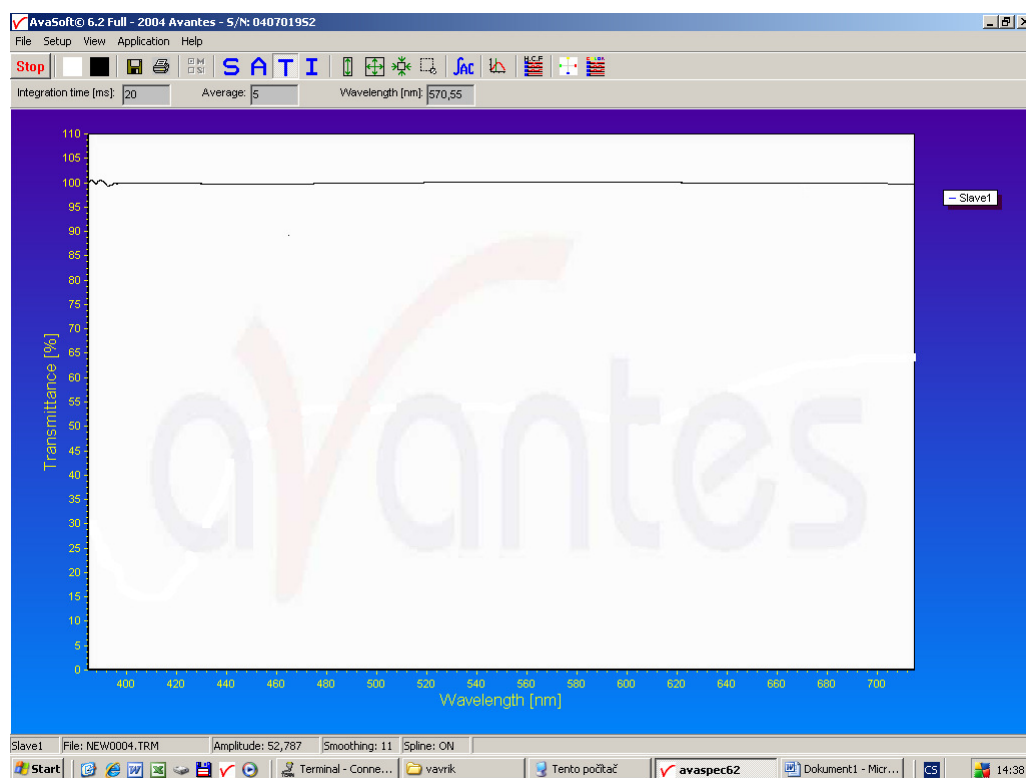
Po těchto 2 operacích stiskneme tlačítko **T** (transmitance) pro kontrolu správné kalibrace, graf by se měl pohybovat kolem 100%, (obr. 36)



Obr.34: Kalibrace černého filtru



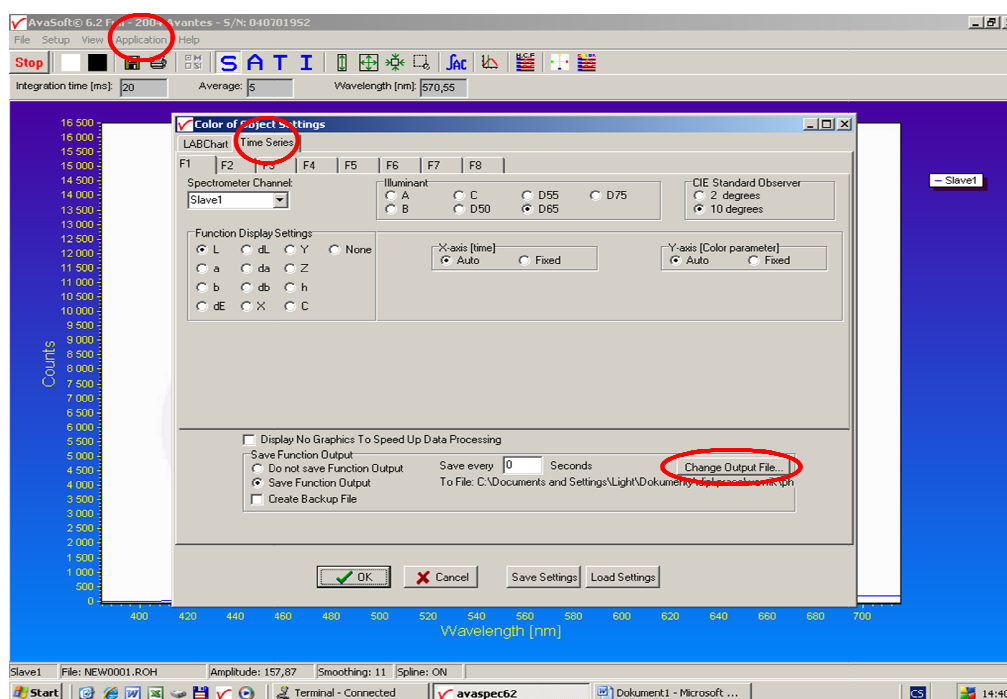
Obr.35: Kalibrace bílého filtru



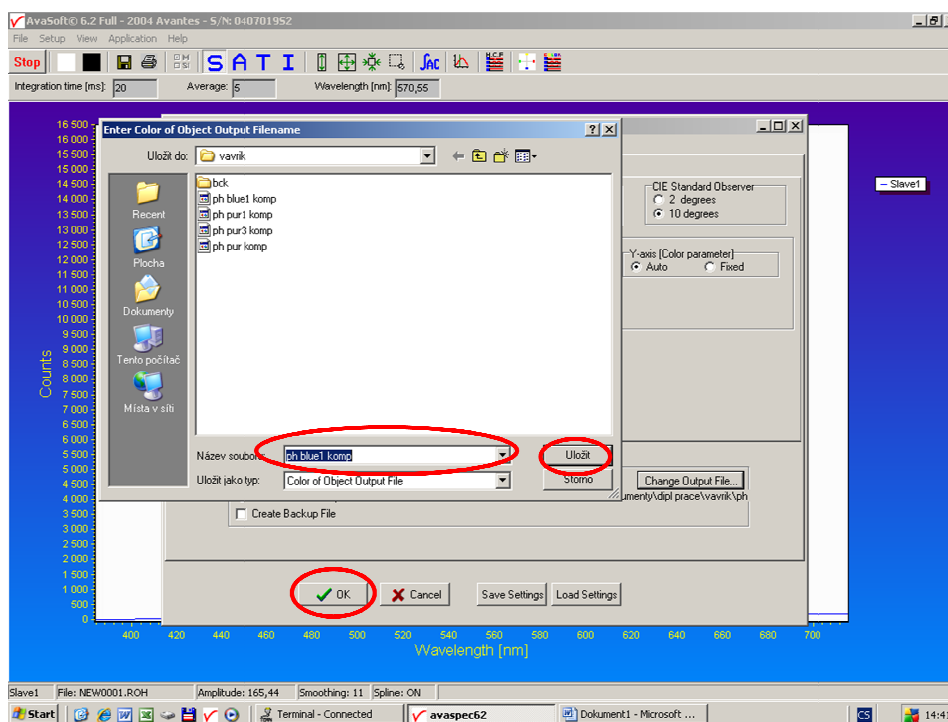
Obr.36: Kontrola správné kalibrace, graf by se měl pohybovat kolem 100%...

### 7.1.3 Založení nového měření

Vložíme tedy vzorek k referenčnímu otvoru a přiklopíme přiklopkou termostatu. Musíme nastavit název měření a určit místo kam ho chceme ukládat. Tato cesta je znázorněna v obr.37 a 38. V obr.37 vidíme označená tlačítka, po stisku tlačítka Applications klikneme na záložku Time series a zadáme Change Output files. V obr.38 je znázorněno vepsání nového názvu měření a tlačítko Uložit. Po napsání názvu a uložení jsme vráceni do předchozí nabídky kde zadáme tlačítko OK (zelené odtržítko) a jsme přeneseni do okna s grafy v reálném čase (obr. 28, 29, 30) a již měříme a počítáme čas cyklu od této chvíle, tedy od chvíle zadání OK.



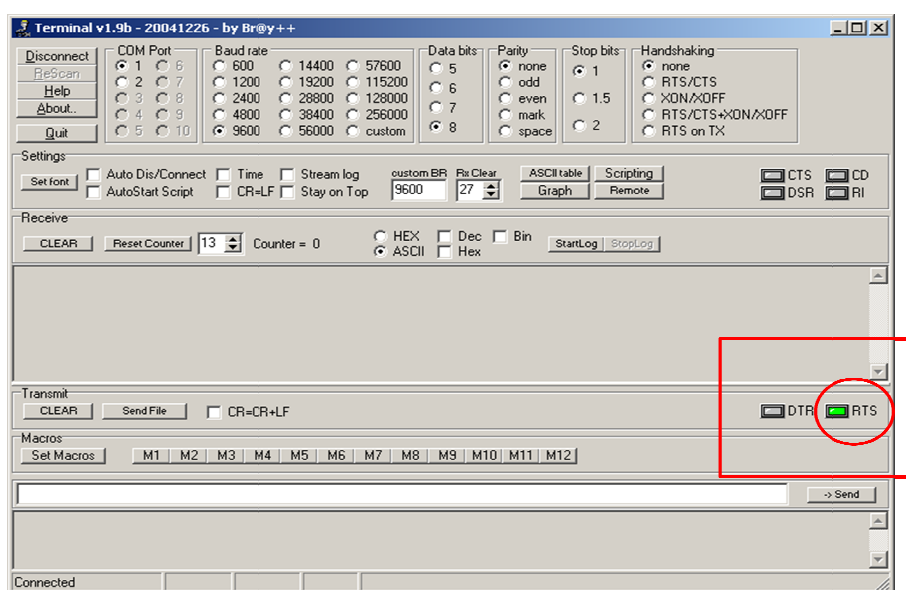
Obr.37: cesta k uložení nového měření



Obr.38: cesta k uložení nového měření

## 7.1.4 Průběh Měření

Během měření je nám zobrazován průběh měření, tedy graf běžící v reálném čase viz (obr. 28, 29, 30). Dále během toho to měření jsem sledoval čas a zavíral a otevíral záklopku v časových intervalech 5 a 10min, tedy jsem na 5min záklopku zavřel a na 10min otevřel a tento cyklus opakoval. Vše bylo již řízeno přes PC v novém programu *Bryant-terminal* klikem myši na tlačítka DTR (dolů) a RTS (nahoru), (obr. 39).

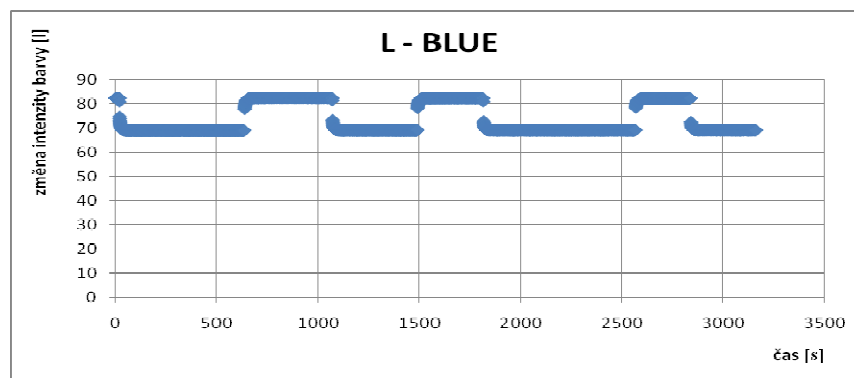


Obr.39: Zobrazení funkčních tlačítek DTR a RTS

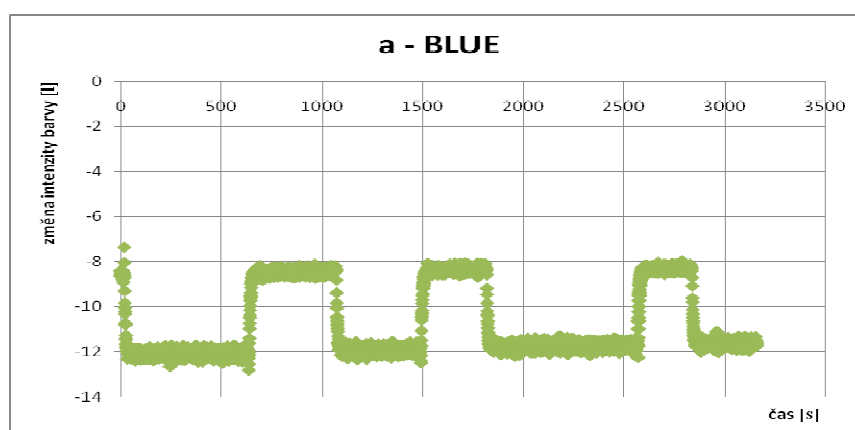
## 7.1.5 Výstup z měření

Naměřená data v podobě souboru jsem vložil do programu *Microsoft Office Excell* a vytvořil výsledné grafy souřadnic CIE  $L^*a^*b$  pro zorky BLUE (obr. 40 - 43) a PUR (obr. 44 - 47).

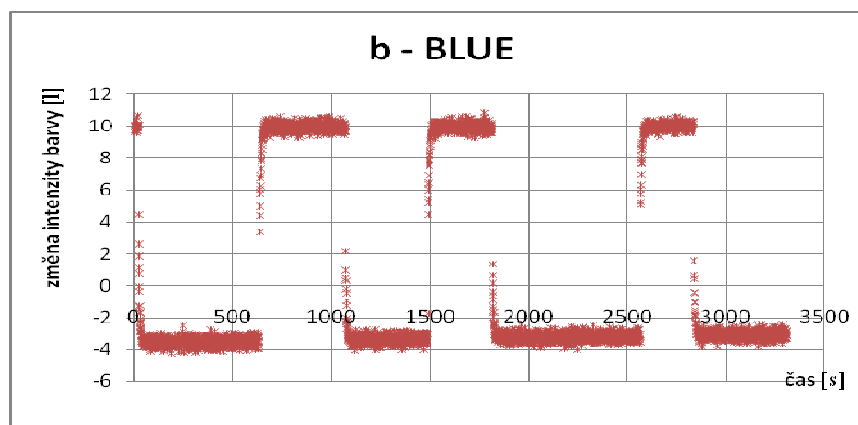
**BLUE**



Obr.40: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice  $L^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$

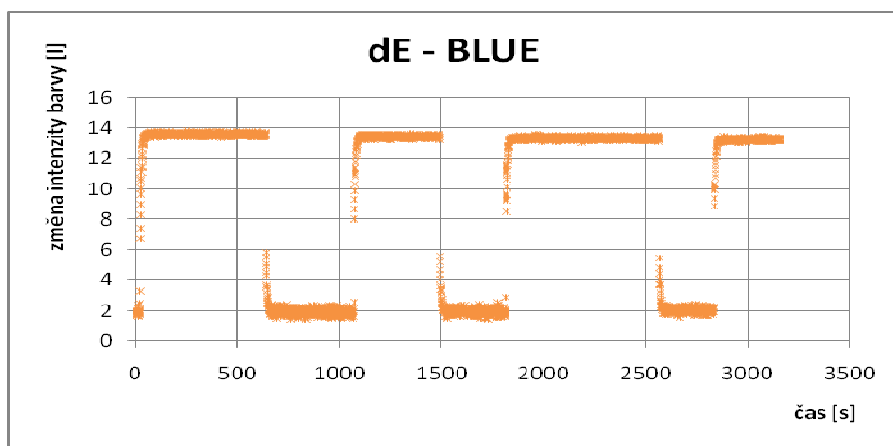


Obr.41: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice  $a^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$



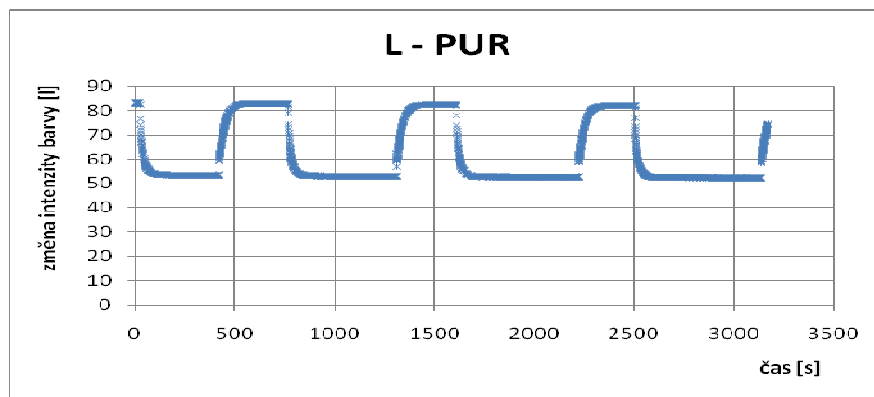
Obr.42: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice  $b^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$



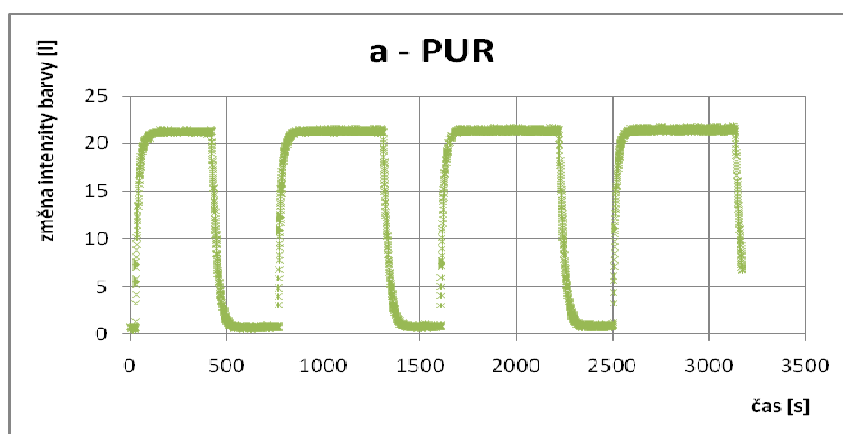


Obr.43: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice dE v souřadném systému CIE L\*a\*b

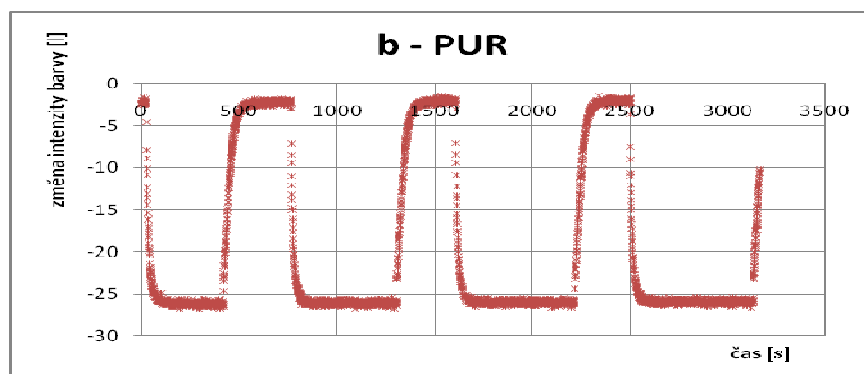
PUR



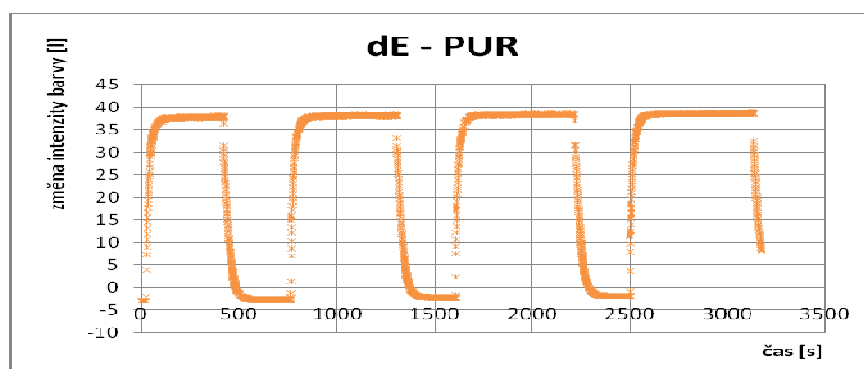
Obr.44: Graf pro vzorek PUR, souřadnice L\* v souřadném systému CIE L\*a\*b



Obr.45: Graf pro vzorek PUR, souřadnice a\* v souřadném systému CIE L\*a\*b



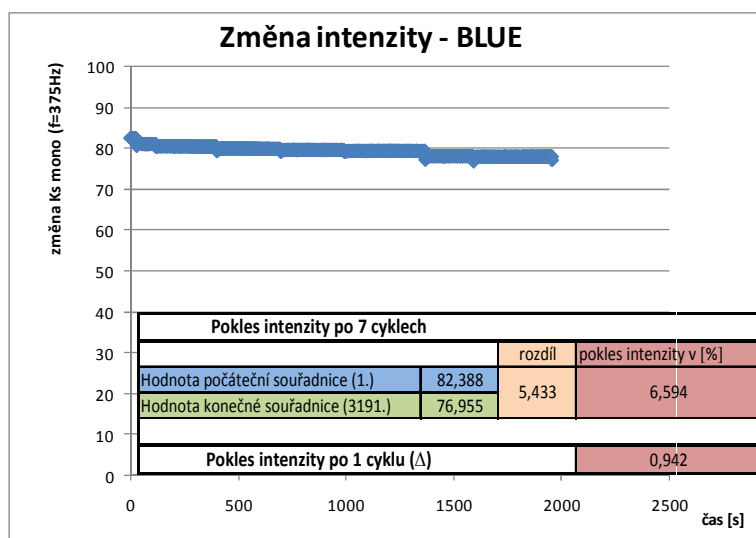
Obr.46: Graf pro vzorek PUR, souřadnice  $b^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$



Obr.47: Graf pro vzorek PUR, souřadnice  $dE$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$

#### 7.1.6 Výsledek kontrolního měření

Z grafu (obr. 48) vidíme, že z důvodu cyklického zatěžování dochází k únavě fotochromního pigmentu, což má za následek změnu intenzity barvy, v grafu vidíme postupný úbytek intenzity pigmentu po 7 cyklech, v tabulce pak vidíme úbytek vyjádřen procentuelně po 7 cyklech a průměrný úbytek intenzity po 1 cyklu.



Obr.48: Graf pro vzorek BLUE, postupný úbytek intenzity pigmentu

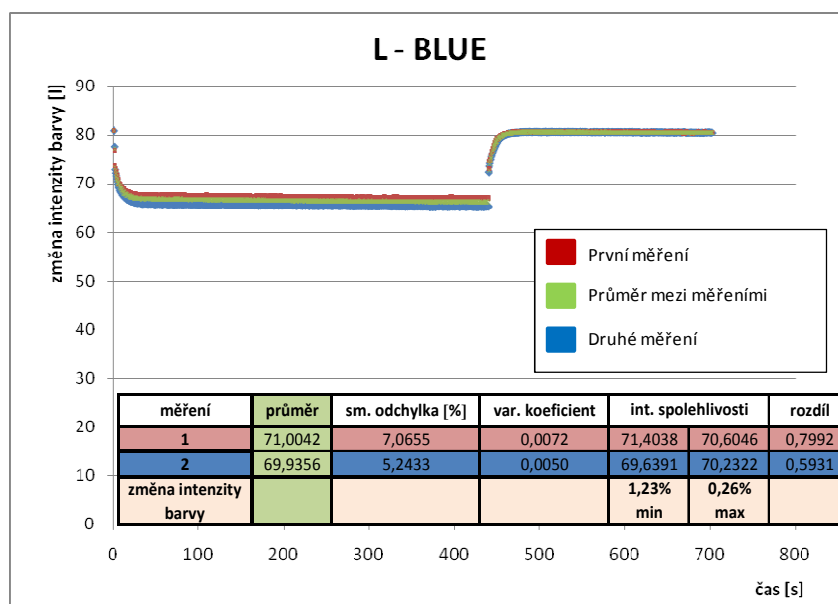
Z hlediska navrženého systému pracujeme v rozmezí chyb které jsou akceptovatelné v rámci spektrofotometrických měření. Z hlediska sledování souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  obou vzorků (BLUE, PUR) jsem pomocí výpočtů (směrodatné odchylky, variačního koeficientu, atd...) vypočítal chybu v měření (Tab.č.2).

**Tab.č.2: Tabulka chyb měření souřadnic  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  provzorky BLUE, PUR**

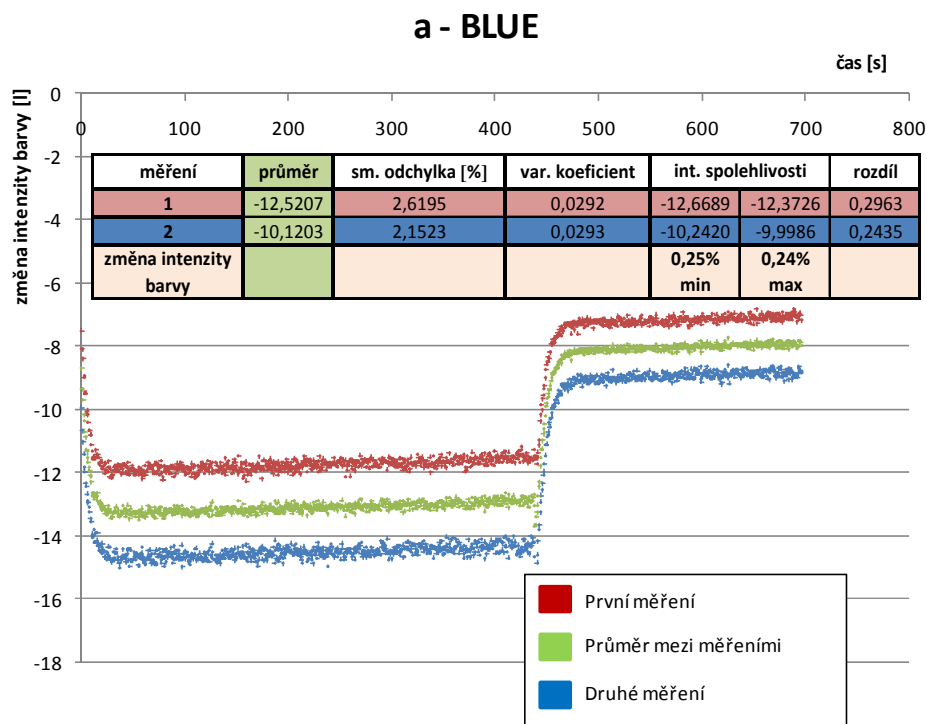
	chyba měření souřadnic v [%]		
vzorek	$L^*$	$a^*$	$b^*$
BLUE	1	2,3	3,4
PUR	2,5	2,5	8,5

Výsledné grafy souřadnic a výsledky statistických výpočtů obou pigmentů jsou zaznamenány v grafech BLUE (obr. 49 - 51) a PUR (obr. 52 - 54).

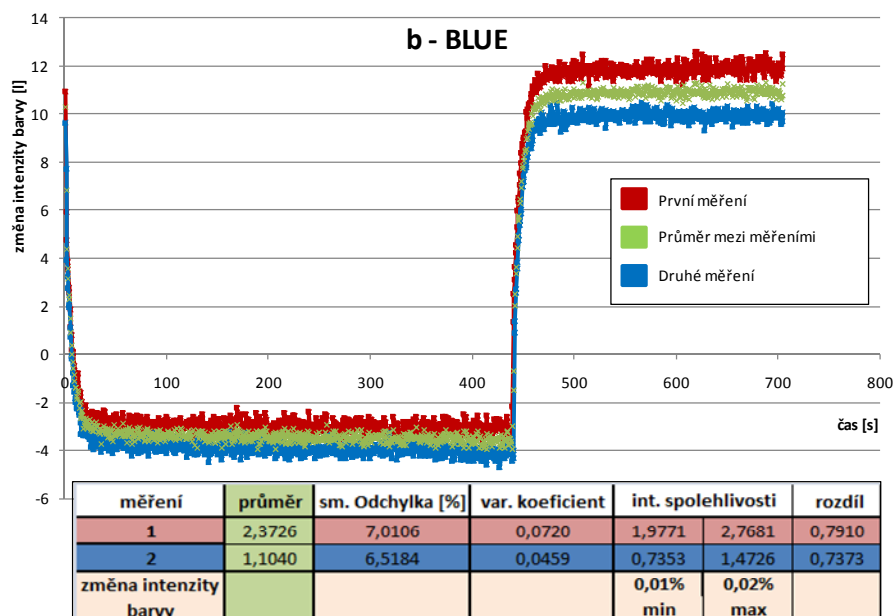
## BLUE



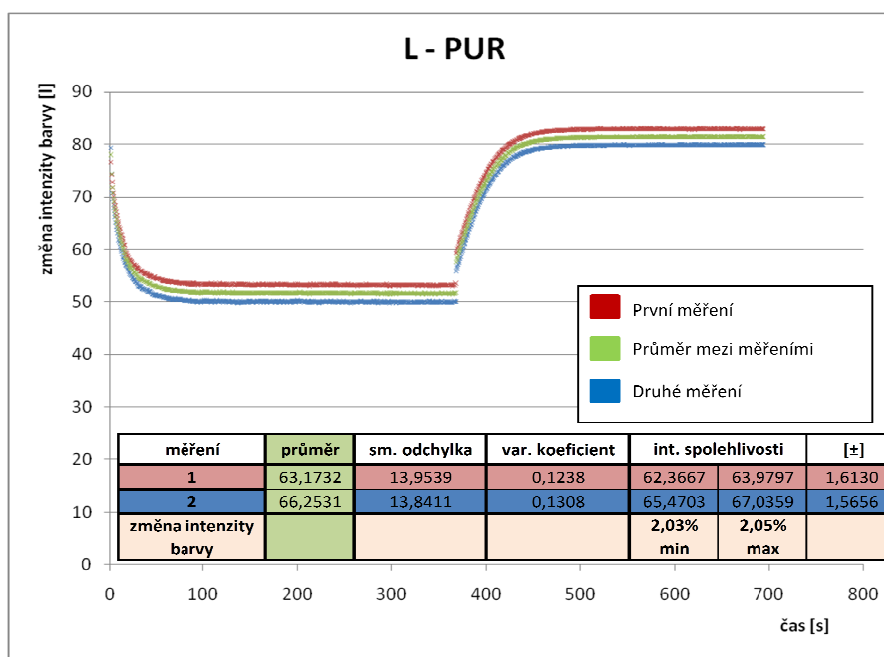
Obr.49: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice  $L^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b^*$  – porovnání dvou cyklů v působě následujícím měření



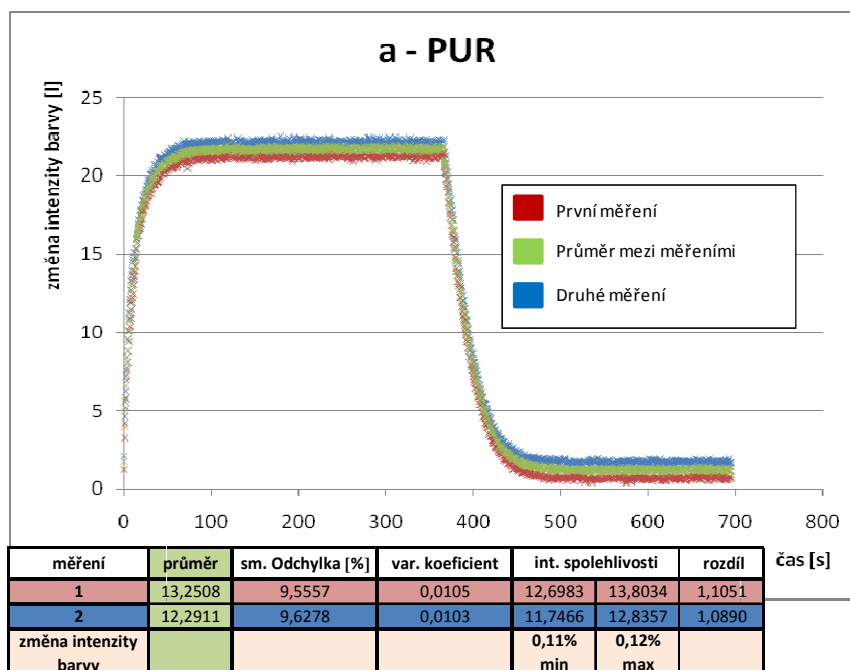
Obr.50: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice  $a^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$  – porovnání dvou cyklů v posobě následujícím měření



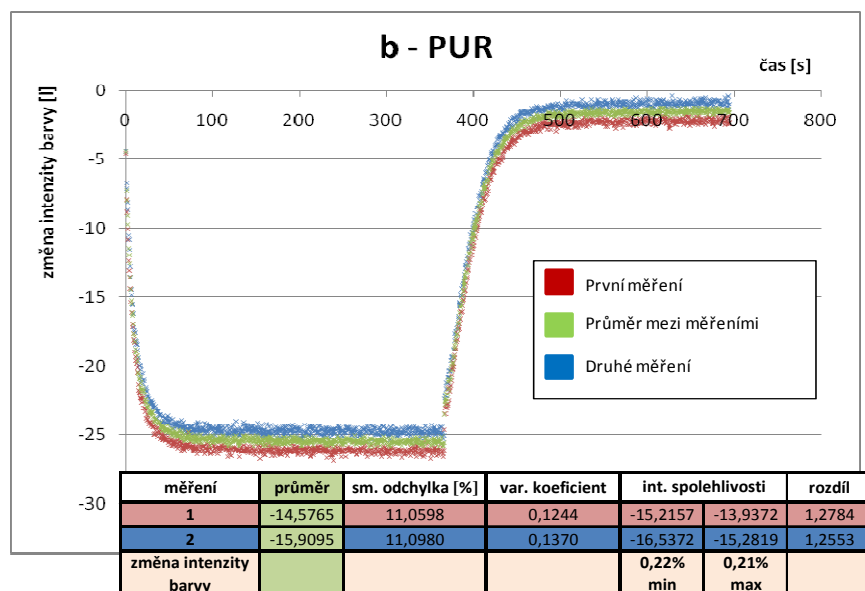
Obr.51: Graf pro vzorek BLUE, souřadnice  $b^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$  – porovnání dvou cyklů v posobě následujícím měření



Obr.52: Graf pro vzorek PUR, souřadnice  $L^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b^*$  – porovnání dvou cyklů v sobě následujícím měření



Obr.53: Graf pro vzorek PUR, souřadnice  $a^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b^*$  – porovnání dvou cyklů v sobě následujícím měření



Obr.54: Graf pro vzorek PUR, souřadnice  $b^*$  v souřadném systému CIE  $L^*a^*b$  – porovnání dvou cyklů v sobě následujícím měření

## 8 Závěr

Pomocí nové úpravy fatiguetesteru je uživateli měřicího přístroje Fotochrom 2, odebrána povinnost manuálně vysouvat a zasouvat optickou závěrku (kovovou clonu), toto je nyní nahrazeno záklopkou s elektromotorkem řízenou přes řídící PC pomocí programu *Bryant-terminal*, ve kterém nyní otevírání a zavírání záklopky ovládáme kliknutím myši.

Kontrolním měřením jsem zjistil, že z důvodu cyklického zatěžování dochází k únavě fotochromního pigmentu, což má za následek změnu intenzity barvy. Dále bylo kontrolním měřením ověřena funkčnost nové aplikace tím pomocí základních statistických parametrů (sm. odchylka, rozptyl, atd...) a z těchto údajů jsem vypočítal chybu v měření souřadnic která se pohybovala v nízkých mezích od 1 do 8,5%. Což potvrzuje dobrou kvalitu měření, neboť ve spektrofotometrických měřeních tmavších odstínů u stálobarevných materiálů je obvyklá chyba měření 3%. Při měření barvoměrných systémů se do chyby měření promítá i vliv únavové charakteristiky pigmentu a následná tvorba nestabilního meziprojektu, který se po různě dlouhé době rozpadne a fotochromní struktura se vrací do výchozího stavu. Testování tohoto procesu, by dle mého názoru mělo být součástí dalších prací prováděných v oblasti měření fotochromních textilií.

Dále navrhuji úpravu testování únavových charakteristik tak, že časové úseky pro vývin a relaxaci fotochromní reakce by mohly být stavitelné, tedy aby neměly pouze pevnou normu 5 a 10 minut, ale aby bylo možno je nastavit alespoň v rozmezí od 1 do 30min. Další možnou úpravou je nastavení fixního počtu expozičních cyklů, tedy kolikrát se bude námi nadefinované časové úseky opakovat také v rozmezí přibližně alespoň 1-500x.

## 9 Použitá literatura

- [1] - Viková, M.: Kolorimetrie funkčních barviv, monografie v tisku, 2009
- [2] - J.C. Crano and R.J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, pp. 141–206.  
Baumfield, P. : Chromic phenomena, RSC Cambridge 2001
- [3] - H.Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1907, 40, 3372–82.
- [4] - M. Irie, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 1, Main Photochromic Families*, J.C. Crano and R.J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999 pp. 207–222.
- [5] - M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1685–1716.
- [6] - Williams, T.P.: *J. Gen. Physiol.* Vol. 47, 679-689, 1964.
- [7] - Rullière, C., Amand, T. and Marie, X., "Spectroscopic Methods for analyse of sample dynamics (Femtosecond Laser Pulses)", ed. Springer-Verlag. 1998, Berlin. 203-59
- [8] - Ern, J., Petermann, M., Mrozek, T., Daub, J., Kuldov, K., Krysch, C.: *Chemical Physics* 259, 331-337, 2000.
- [9] - Hogue, R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 68-69, 1991.
- [10] - Boroumand, F., Moser, J.E., van den Bergh, H.: *Appl. Spectrosc.* 46, 12, 1874-1886, 1992.
- [11] - Vik, M. Viková, M.: Equipment for monitoring of dynamism of irradiation and decay phase photochromic substances (in Czech) Czech Patent no.: PV 2007- 858 PS3546CZ.
- [12] - Viková, M. : Selected problems of measurement of photochromic colorants, Book of papers AIC Colour 05 - 10th Congress of the International Colour Association, Granada, p.1135-1138, 2005.
- [13] - Viková, M., Vik, M.: Accurate measurement photochromic materials, 6th International Conference - TEXSCI 2007, June 5-7, Liberec.
- [14] - Viková, M., Vik, M.: Measurement of photochromic textiles, ISOP07, Vancouver, Canada 7-10 Oct., 2007.
- [15] - Asahi, T., Masuhara, H.: *Chemistry Letters*, Vol. 26, No. 11 p.1165, 1997.
- [16] - Viková, M., Vik, M.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 431, 403-417, 2005.
- [17] - Shah; M. R. B. , Christie; R. M., Morgan; K. M., Shamey, R.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.



[18] - Viková, M. : Visual assesment UV radiation by colour changeable textile sensors, 2nd International Conference of Textile Research Division NRC, Cairo, Egypt, April 11-13, 2005.

[19] - Internetový server: Wikipedia: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometr>

[20] - Internetový server: Informaworld:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713644168~db=all~tab=issueslist~brnches=431-v431> 431, 535-539, 2005.

#### **Další použitá literatura neuvedená v textu**

- I. Tao,X.: Smart fibres, fabrics, and clothing, Woodhead publishing Ltd, Cambridge
- II. Viková,M.: UV sensible sensors based on textile fibres, International Lighting and Colour Conference, CapeTown, 2-5.Nov. 2003